COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-CINQUIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT 1967

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination des rayons les plus probables des atomes alcalins et alcalino-terreux.* Note (*) de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

En tenant compte des rayons « métalliques » approximatifs des éléments alcalins et alcalino-terreux, à très basse température, on peut par les énergies d'ionisation et les analogies cristallographiques déduire les rayons de ces métaux à l'état atomique qui sont les rayons des orbitales *s* des électrons les plus externes.

Nous assistons, depuis quelques années, à un sérieux essor des problèmes de liaison. Successivement sont apparues en particulier les théories de la valence, des orbitales moléculaires, des champs cristallins. La constitution des métaux n'y a pas échappé et si la théorie électromagnétique avec les zones de Brillouin a apporté une contribution capitale, il n'en demeure pas moins que la détermination des « rayons » des métaux libres n'en est, pour l'instant, qu'à une première approximation. J'espère pouvoir montrer que dans le cas des métaux alcalins et alcalino-terreux auxquels nous joindrons le béryllium et le magnésium, dont les orbitales périphériques sont des orbitales *s*, leur rayon le plus probable peut être déterminé.

Les théories du diamagnétisme appliquées aux atomes libres seulement ont permis, en introduisant ces rayons, quelques succès ([1]) en admettant, de manière très générale, que le carré du rayon d'une orbitale est de la forme $r^2 = a_0^2 [n/(Z-s)]^2$ K et que son coefficient d'aimantation diamagnétique peut s'écrire $\chi = -(1/6)(e^2 N/m) r^2$, découlant immédiatement de la théorie de Langevin ([2]); a_0 est le rayon de l'orbitale de l'atome d'hydrogène non excité, n le nombre quantique principal, Z le numéro atomique, s l'effet d'écran, K une constante fonction de n, e et m charge et masse de l'électron, N nombre d'Avogadro. Le facteur $n/(Z-s)$ joue un rôle capital et il est certain que si Z doit être corrigé de l'effet d'écran, n doit l'être aussi. On doit le remplacer par un nombre quantique effectif (n^*). Cette correction nécessaire de n avait été entrevue par Slater ([3]), j'avais cru pouvoir m'en passer dans un précédent travail ([1]) mais le fait qu'une correction de l'effet d'écran s'imposait au fur et à mesure que n augmentait, m'a montré qu'il fallait introduire n^*. Si l'on admet que l'énergie de première ionisation W_i d'un atome est liée au facteur précédent par l'expression $W_i = R[(Z-s)/n]^2$, R étant la constante de Rydberg, on peut, en corrigeant cette constante de l'entraînement du noyau, trouver pour chaque orbitale superficielle la valeur $(Z-s)/n$ sans s'occuper ni de l'effet d'écran ni du nombre quantique effectif.

Ces calculs, simples, montrent immédiatement en considérant un alcalin et l'alcalino-terreux de même période, que les rapports des carrés des rayons de ces atomes, déduits approximativement des études cristallographiques des métaux, ne sont pas trop éloignés du rapport inverse des facteurs $[(Z-s)/n]^2$. Cela revient à dire que le facteur $a_0^2\,K$ serait le même pour ces couples d'atomes libres de même période, donc que la fonction $K=f(n^*)$ peut être définie. Les rayons dits « métalliques » attribués aux métaux, d'après les études de leur structure aux rayons X, ne sont évidemment pas leurs rayons à l'état libre mais ne doivent pas trop s'en éloigner. Admettons que le plus petit écart internucléaire entre deux atomes d'un même métal soit inférieur au double du rayon de l'atome libre, hypothèse qui s'impose si l'on admet la théorie électronique. Fixons-nous une valeur certainement minimale de ces rayons métalliques en angströms et prenons à très basse température :

$r_{Li}=1,5$; $r_{Be}=1,1$; $r_{Na}=1,8$; $r_{Mg}=1,5$; $r_K=2,2$; $r_{Ca}=1,9$;
$r_{Rb}=2,4$; $r_{Sr}=2,1$; $r_{Cs}=2,6$; $r_{Ba}=2,1$.

En élevant ces valeurs au carré, compte tenu du facteur $[n/(Z-s)]^2$ déduit des énergies de première ionisation exprimées par le nombre d'ondes en cm^{-1} ([4]) il est facile de déterminer $a_0^2\,K$ pour tous ces atomes. On fait de même pour tous ces rayons successivement majorés de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 Å et l'on peut alors comparer les facteurs $a_0^2\,K$. Le tableau donne le résultat, où figurent pour chaque atome libre, les gammes des rayons et des valeurs de $a_0^2\,K$. Il fallait une autre relation pour choisir un rayon et en déduire l'autre. Nous l'avons trouvée dans le diamagnétisme connu de l'atome libre d'hélium, d'une part, dans la considération des données cristallographiques de l'autre.

Li.		Be.		Na.		Mg.		K.	
1,5	0,891 71	1,1	0,829 14	1,8	1,223 83	1,5	1,264 46	2,2	1,544 14
1,6	0,990 79	1,2	0,986 75	1,9	1,363 59	1,6	1,438 67	2,3	1,687 70
1,7	1,145 33	1,3	1,158 06	2,0	1,510 90	1,7	1,624 13	2,4	1,837 65
1,8	1,284 06	1,4	1,343 08	2,1	1,665 77	1,8	1,820 82	2,5	1,993 98

Ca.		Rb.		Sr.		Cs.		Ba.	
1,9	1,621 99	2,4	1,768 42	2,1	1,845 62	2,6	1,934 71	2,1	1,689 16
2,0	1,797 22	2,5	1,918 86	2,2	2,025 57	2,7	2,086 40	2,2	1,853 86
2,1	1,981 43	2,6	2,075 43	2,3	2,213 90	2,8	2,243 81	2,3	2,026 22
2,2	2,174 63	2,7	2,238 15	2,4	2,410 60	2,9	2,406 94	2,4	2,206 24

n	2.	3.	4.	5.	6.
n^*	1,814 9	2,314 9	2,564 9	2,689 9	2,752 4
$a_0^2\,K$	0,922 363 663	1,500 582 315	1,842 197 672	2,026 131 478	2,121 379 913
Rayon...	Li : 1,525 8	Na : 1,993 1	K : 2,402 9	Rb : 2,568 9	Cs : 2,722 5
	Be : 1,160 1	Mg : 1,634 0	Ca : 2,024 8	Sr : 2,200 3	Ba : 2,353 3

La valeur moyenne admise pour le coefficient d'aimantation de l'hélium, gaz inerte qu'on ne peut pas comparer, évidemment, à un alcalino-

terreux, est $-10^6\chi = 1{,}88$ [6] qui confère à K la valeur 2,1602. Dans le cas des gaz inertes, $K = [(5/2)n^2 - \{[3l(l+1) - 1]/2\}]$. Ici, exceptionlement, $l = 0$ et $K = (5/2)n^2 + (1/2)$, soit $(n^\star)^2 = 0{,}66408$ et $(n^\star) = 0{,}8149$. Pour $n = 2$ (Li et Be) nous prendrons un nombre quantique effectif majoré d'une unité dont le carré $(n^\star)^2 = 3{,}2938$ conduit à $a_0^2 K = 0{,}922\,365$, soit

$$r_{\text{Li}}^2 = 2{,}327\,350, \qquad r_{\text{Be}}^2 = 1{,}346\,039$$

d'où

$$r_{\text{Li}} = 1{,}5258 \quad \text{et} \quad r_{\text{Be}} = 1{,}1601\ \text{Å}.$$

Ces valeurs s'encadrent parfaitement dans les valeurs figurant au tableau précédent. Mais, si l'on continuait à majorer $(n^\star)$ d'une unité à chaque fois on aboutirait à des valeurs invraisemblables, c'est là qu'interviennent les données cristallographiques.

Le béryllium, le magnésium, le calcium et le strontium cristallisent dans le système hexagonal compact à indice de coordination égal à 12. Les dimensions de la maille conduisent par des calculs simples bien connus, à l'écart entre deux noyaux, dans ce système, dont la moitié porte le nom de rayon « métallique ». L'ouvrage de Wyckoff [5] donne comme valeurs successives : Be(1,143), Mg(1,605), Ca(1,99), Sr(2,16). Les identités chimiques et cristallographiques entre ces éléments nous autorisent à admettre en première approximation que le rapport du rayon atomique au rayon métallique doit être le même pour tous, donc de poser

$$\frac{1{,}160}{1{,}143} = \frac{r_{\text{Mg}}}{1{,}605} = \frac{r_{\text{Ca}}}{1{,}99} = \frac{r_{\text{Sr}}}{2{,}16},$$

soit

$$r_{\text{Mg}} = 1{,}6290, \qquad r_{\text{Ca}} = 2{,}0197, \qquad r_{\text{Sr}} = 2{,}1923.$$

Ces rayons, élevés au carré et multipliés par $[(Z - s)/n]^2$ donnent $a_0^2 K$ qui, dans le cas des orbitales s de ces éléments, exige $K = (n^\star)^2$. On touve ainsi les nombres quantiques effectifs.

n	1.	2.	3.	4.	5.
$(n^\star)$....	0,8149	1,8149	2,3077	2,5583	2,6801
$\Delta n^\star$....	1	0,4928	0,2506	0,1218	

Comme il s'agissait de calculs en première approximation, il apparaît nettement que $\Delta n^\star$ prend les valeurs quantifiées suivantes : 1, 1/2, 1/4, 1/8, ..., relation qui résout le problème et conduit aux résultats figurant à la fin du tableau. Pour le baryum on a calculé $(n^\star)$ à partir de la loi d'évolution ci-dessus et pour le césium également, admettant pour tous ces éléments $K = (n^\star)^2$.

Si l'on fait la différence entre ces rayons et les rayons métalliques, on trouve, pour les alcalins : 0,0246, 0,1353, 0,1470, 0,1312 et 0,1029; pour les alcalino-terreux : 0,0473, 0,0356, 0,0348, 0,0403 et 0,1775. Ces écarts sont surtout réguliers pour les alcalino-terreux, baryum excepté,

qui cristallisent tous dans le système hexagonal compact. Pour tous les autres éléments cristallisant dans le système du cube-centré, on a une régularité moins marquée.

Remarquons qu'étant donnée la variation, sous forme de loi, du nombre quantique effectif, on peut déterminer (n^*), $(n^*)^2$ et, par suite, r du radium pour lequel l'énergie de première ionisation est connue (42 577,35 cm^{-1}), on trouve alors pour $n = 7$, $n = 2,78365$ et $r = 2,3648$ Å. Nous avons pris quatre décimales pour les valeurs des rayons car a_0 est connu avec cinq décimales ($2,81785.10^{-15}$ m) et les énergies d'ionisation en cm^{-1} sont connues à 10^{-4} près.

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179.

(2) P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1905, p. 70.

(3) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 349 et 36, 1930, p. 57.

(4) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular of the National Bureau of standards, 467, 1949.

(5) Wyckoff, *Crystal Structures*, I, Intersciences, New York, 1960.

(6) Cette valeur est exprimée dans le système C. G. S.; il faudrait la multiplier par $(4\pi)^2.10^{-7}$ pour l'exprimer dans le système légal d'unités actuel.

(Laboratoire de la Chaire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires et structures de quelques arylidène-camphres.* Note (*) de MM. **Jean Sotiropoulos**, **Pierre Bedos**, Mme **Danielle Mermillod-Blardet** et M. **Pierre Mauret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du dichroïsme circulaire, des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge de quelques arylidène-camphres (1) avait fourni certaines informations sur la structure de ces produits.

La détermination des moments dipolaires confirme les conclusions de la précédente étude et apporte de nouvelles précisions.

Le calcul des moments dipolaires des dérivés halogénés du benzylidène-camphre (*p*-chloré, *o*-chloré et dichloré-2.4) montre qu'une différence importante existe entre les diverses formes possibles (tableau I). La détermination expérimentale de ces moments dipolaires peut, par conséquent, apporter une contribution importante pour le choix d'une structure.

Pour le *p*-chlorobenzylidène-camphre (I) deux formes *a* et *b* de moment différent sont seulement prévisibles. Par contre, pour l'*o*-chlorobenzylidène (II) et le dichloro-2.4 benzylidène-camphre (III) le nombre des formes différenciables par leur moment électrique est plus élevé en raison de la position dissymétrique du ou des substituants polaires; on peut admettre, en effet, une possibilité de rotation du noyau phényle autour de la liaison qui l'unit au carbone éthylénique exocyclique.

On a considéré successivement les formes suivantes :

	II.	III.
Noyau aromatique coplanaire au système conjugué..........	*c, d, e*	*i, j, k*
Noyau aromatique perpendiculaire au système conjugué.....	*f, f'*	*l, l'*
Noyau aromatique faisant un angle de ±45° avec le plan du système conjugué..................................	*g, g'*	*m, m'*
Noyau aromatique faisant un angle de ±135° avec le plan du système conjugué..................................	*h, h'*	*n, n'*

Pour le calcul des moments dipolaires de ces différentes formes nous n'avons pas tenu compte des moments des liaisons carbone hydrogène; nous avons pris comme moment partiel de la liaison C_{Ar}—Cl la valeur 1,55 D du chlorobenzène; pour la liaison C=O nous avons adopté la valeur 3 D, la détermination du moment dipolaire du benzylidène-camphre non substitué ($\mu = 2{,}98 \pm 0{,}02$ D) nous ayant permis de vérifier que son moment est identique à celui des cétones aromatiques.

Les moments électriques expérimentaux des dérivés camphrés (tableau II) ont été mesurés en solution dans le tétrachlorure de carbone à 25°C ± 0,05. Ils ont été déterminés par la formule de Debye $\mu = 0{,}01281 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{MD})\,T}$; les polarisations pour une dilution infinie sont évaluées par la méthode de Halverstadt et Kumler [2]. Les réfractions moléculaires pour la raie D du sodium ont été calculées par additivité à partir de la réfraction moléculaire expérimentale de la benzalacétone [3] et des incréments des liaisons ou des atomes [4].

TABLEAU I.

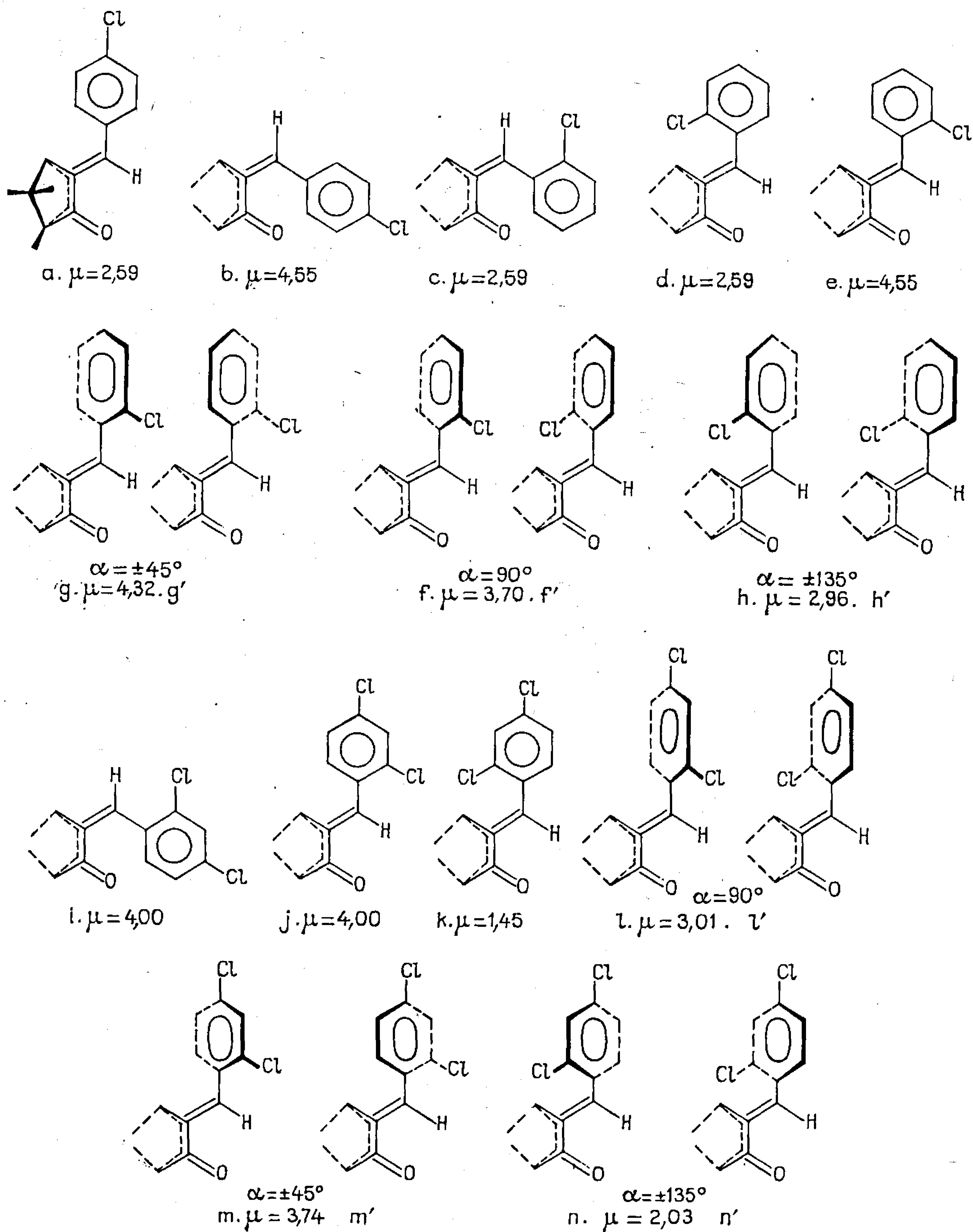


TABLEAU II.

Benzylidène-camphre.

W_2.	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$.	$V_{12}-V_1$.
0,000 66	0,007 2	0,000 1
0,000 69	0,007 4	–
0,001 01	0,001 0	–
0,001 28	0,012 3	0,000 2

$\alpha = 8$ $\beta = 0,15$

$P_{2\infty} = 258,07$ ml $R_{MD} = 76,38$ ml

$\mu = 2,98 \pm 0,02$ D

Ortho-chlorobenzylidène-camphre.

W_2.	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$.	$V_{12}-V_1$.
0,000 46	0,006 5	0,000 07
0,000 85	0,011 7	0,000 41
0,001 00	0,013 6	0,000 66
0,001 77	0,024 3	0,000 50

$\alpha = 13,6$ $\beta = 0,27$

$P_{2\infty} = 467,39$ ml $R_{MD} = 81,21$ ml

$\mu = 4,34 \pm 0,03$ D

Para-chlorobenzylidène-camphre.

W_2.	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$.	$V_{12}-V_1$.
0,000 49	0,002 4	0,000 4
0,000 85	0,004 9	0,000 6
0,001 24	0,007 3	0,000 5
0,002 21	0,013 1	0,000 8

$\alpha = 5,9$ $\beta = 0,3$

$P_{2\infty} = 245,82$ ml $R_{MD} = 81,21$ ml

$\mu = 2,84 \pm 0,03$ D

Dichlorobenzylidène-camphre.

W_2.	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$.	$V_{12}-V_1$.
0,000 61	0,005 4	–
0,000 81	0,007 4	–
0,000 87	0,007 8	0,000 3
0,002 01	0,018 9	0,000 7

$\alpha = 9$ $\beta = 0,35$

$P_{2\infty} = 382,72$ ml $R_{MD} = 86,04$ ml

$\mu = 3,81 \pm 0,02$ D

Toutes ces mesures ont été effectuées dans un laboratoire climatisé à 20°C ± 0,5 et à 50 % d'humidité relative.

Pour le *p-chlorobenzilidène-camphre*, le moment expérimental (2,84 D) n'est compatible qu'avec la forme *a* (2,59 D); la différence entre les deux valeurs est explicable par une diminution de la polarité de la liaison $C_{Ar}-Cl$, résultant de l'accroissement du moment mésomère, en raison de l'extension de la conjugaison au-delà du noyau aromatique.

On retrouve une différence analogue, mais moins accusée, entre les valeurs calculée et mesurée [5] de la *p*-chlorobenzophénone (respectivement 2,59 et 2,74 D). On note que cette substance permet une moindre extension de la conjugaison.

Ces conclusions rejoignent celles qui ont été tirées de l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet [1] : le noyau aromatique et le système conjugué sont très sensiblement coplanaires.

Pour l'*o-chlorobenzylidène-camphre* et le *dichloro*-2.4 *benzylidène-camphre* les valeurs trouvées (4,34 et 3,81 D respectivement) sont proches de celles calculées pour les formes planes *e* et *j*.

Le moment dipolaire apporte, dans ces deux cas, une précision importante; il montre que l'atome de chlore se trouve sur le sommet ortho du noyau aromatique le plus éloigné de l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone 4 du cycle du camphre.

Les différences entre les moments calculés et mesurés pourraient, ici encore, s'interpréter par une extension de conjugaison. Mais, compte tenu des renseignements tirés de l'étude des spectres ultraviolets (1), où l'inhibition de résonance est manifeste, on ne peut les expliquer qu'en admettant une rotation proche de 45°. On peut également noter que les formes planes *e* et *j* correspondraient à une conformation électriquement peu stable, car elle rendrait les deux dipoles $\overrightarrow{C_{ortho}-Cl}$ et $\overrightarrow{C=O}$ parallèles et de même sens.

Ainsi, pour l'*o*-chlorobenzylidène-camphre, les seules conformations compatibles avec les déterminations des moments dipolaires sont *g* ou *g'* tandis que pour le dichloro-2.4 benzylidène-camphre, les formes *m* ou *m'* devront être retenues.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) J. Sotiropoulos et P. Bedos, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1392.
(2) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(3) *Handbook of Chemistry and Physics*, 45th edition, 1964-1965.
(4) Vogel, *Qualitative organic analysis*, table XI, 2 A, 1948, p. 1036; Weisberger, *Physical method of organic chemistry*, Interscience publishers, New-York, 1960, I, Part II, 3rd.
(5) L. E. Sutton et G. C. Hampson, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 945-957.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Laboratoire de Chimie systématique, Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Four à plasma pour l'étude des produits réfractaires.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Robert Delmas**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit un four à plasma permettant de procéder au traitement à haute température de produits réfractaires. Ce four a servi en particulier à la fusion de différents oxydes (ZrO_2, CaO, etc.), et à des essais de détermination de la température de solidification de ces composés.

Le four utilisé (*fig.* 1) [1], comporte une capacité cylindrique de 1,5 l, fermée à ses extrémités par deux flasques en cuivre, percées chacune d'un orifice axial de 20 mm de diamètre. Deux bagues en nylon isolent électriquement la capacité centrale des pièces extrêmes. L'ensemble précédent tourne à l'intérieur de roulements supportés par un bâti central fixe. Les différentes parties du four sont réfrigérées par un courant d'eau passant dans des tubulures prévues à cet effet.

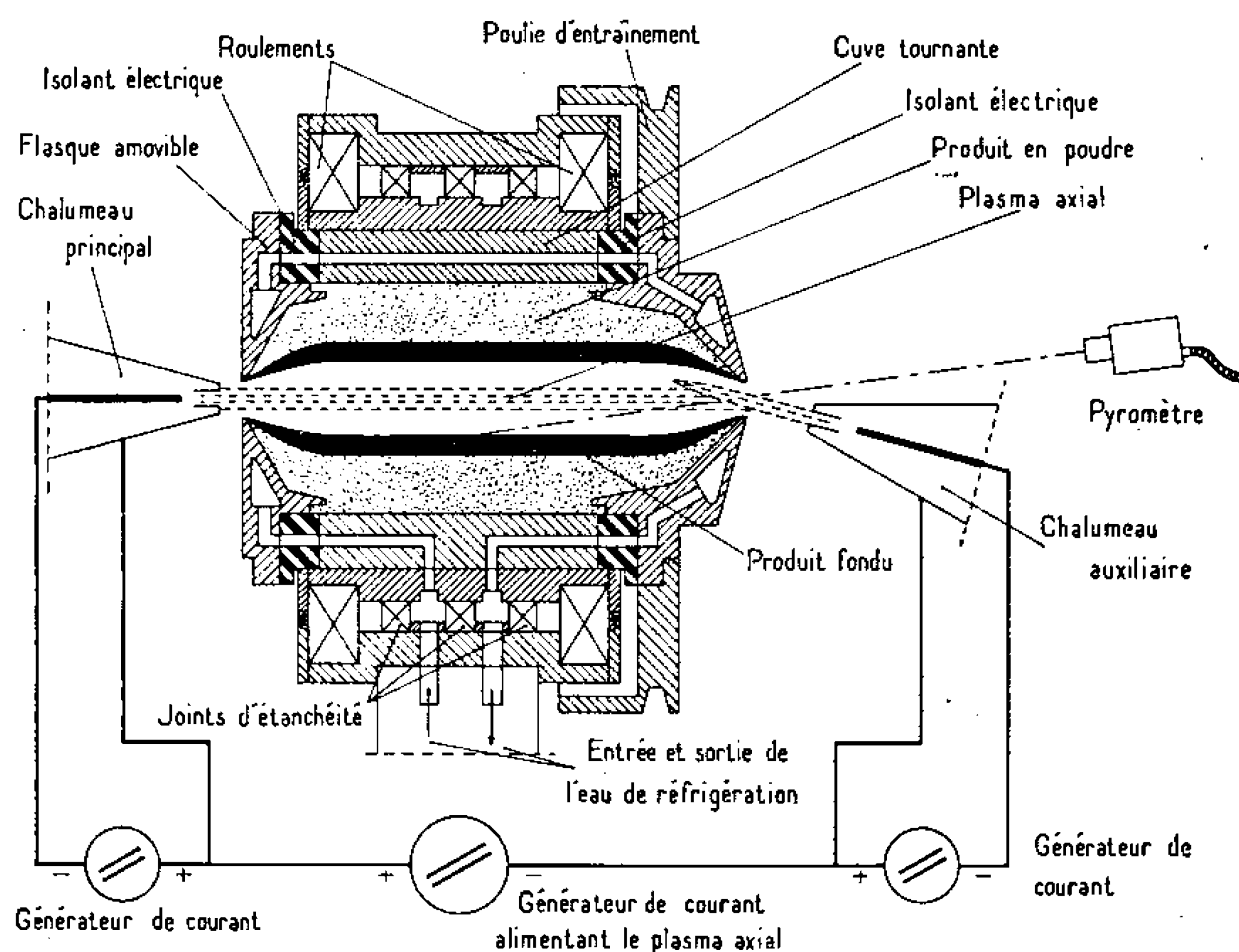


Fig. 1. — Schéma du four à plasma et de son alimentation électrique.

La capacité remplie avec le produit à traiter est mise en rotation de façon à centrifuger ce dernier et à réaliser une cavité axiale de faible diamètre. Le plasma de grande longueur issu du chalumeau principal est envoyé dans la cavité qui s'échauffe ainsi progressivement. Au moment où les gaz sortant du four, atteignent une température suffisante, il est possible de faire passer un courant électrique à travers ces derniers. On obtient ainsi un jet de plasma axial, alimenté par un générateur spécial de courant continu (*fig.* 1) ou alternatif, en se servant comme électrodes du dard du chalumeau à plasma principal et du dard d'un chalumeau à plasma auxiliaire disposé devant l'orifice opposé du four.

Le produit centrifugé entoure à peu près entièrement le jet de plasma de 250 mm de long qui traverse le four au voisinage de son axe. La puissance dissipée dans ce plasma peut atteindre facilement 50 kW, la tension développée entre ses extrémités se situant entre 100 et 200 V, selon le diamètre de la cavité, le genre de gaz utilisé pour produire le plasma ou encore la nature des vapeurs formées à partir du produit traité et la température de ce dernier. Malgré la puissance du four, et par suite de la valeur importante de la différence de potentiel précédente, les chalumeaux placés aux extrémités du four ne supportent qu'une intensité relativement faible, de plus le nombre de chalumeaux servant d'arrivée de courant est susceptible d'être multiplié. Le jet de plasma axial, alimenté en électricité par

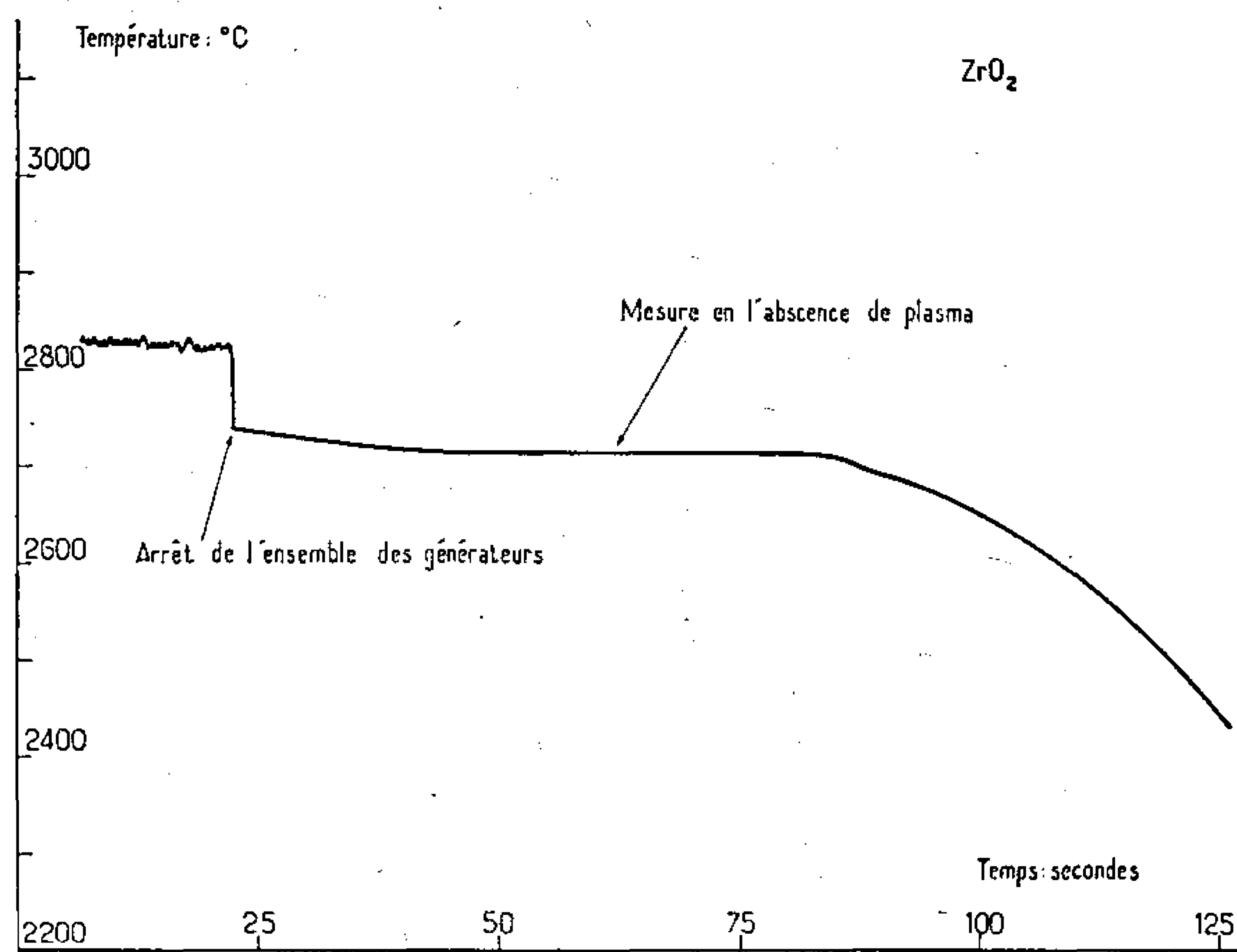


Fig. 2. — Courbe température-temps enregistrée après fusion de la zircone au four à plasma (en l'absence de plasma).

le générateur de courant principal, joue un rôle assez analogue à celui d'une résistance métallique ou de graphite, mais la puissance admissible n'est pas comme dans ce dernier cas limitée par la tenue du métal ou de l'élément utilisé qui est susceptible de se détériorer, de fondre ou de se volatiliser.

Les chalumeaux à plasma pris isolément fonctionnent habituellement à l'argon ou à l'azote, mais il est possible d'introduire dans le four une atmosphère quelconque. Dans le montage représenté sur la figure 1, le plasma issu du chalumeau principal entraîne des quantités importantes d'air.

Le four précédent permet de traiter la plupart des produits réfractaires non métalliques et en particulier les différents oxydes.

Les mesures de température ont été réalisées au moyen d'un pyromètre automatique, muni d'un filtre interférentiel (0,65 μ; largeur de la bande passante à mi-hauteur, 0,02 μ), comportant une lampe étalon de compa-

raison et un photomultiplicateur. Ce pyromètre, lié à un enregistreur, est généralement utilisé après extinction des chalumeaux à plasma.

A titre d'exemple, nous allons examiner les courbes température-temps obtenues au cours du refroidissement qui suit la fusion de deux oxydes réfractaires particulièrement importants. Il s'agit, d'une part de la zircone et, d'autre part, de la chaux. Le premier de ces oxydes présente une faible tension de vapeur à sa fusion, cependant que le second se volatilise fortement.

Lors de l'étude de la zircone (*fig.* 2) on note un palier de température très net (2 715°C) correspondant sensiblement à la température de fusion généralement admise pour cet oxyde [2].

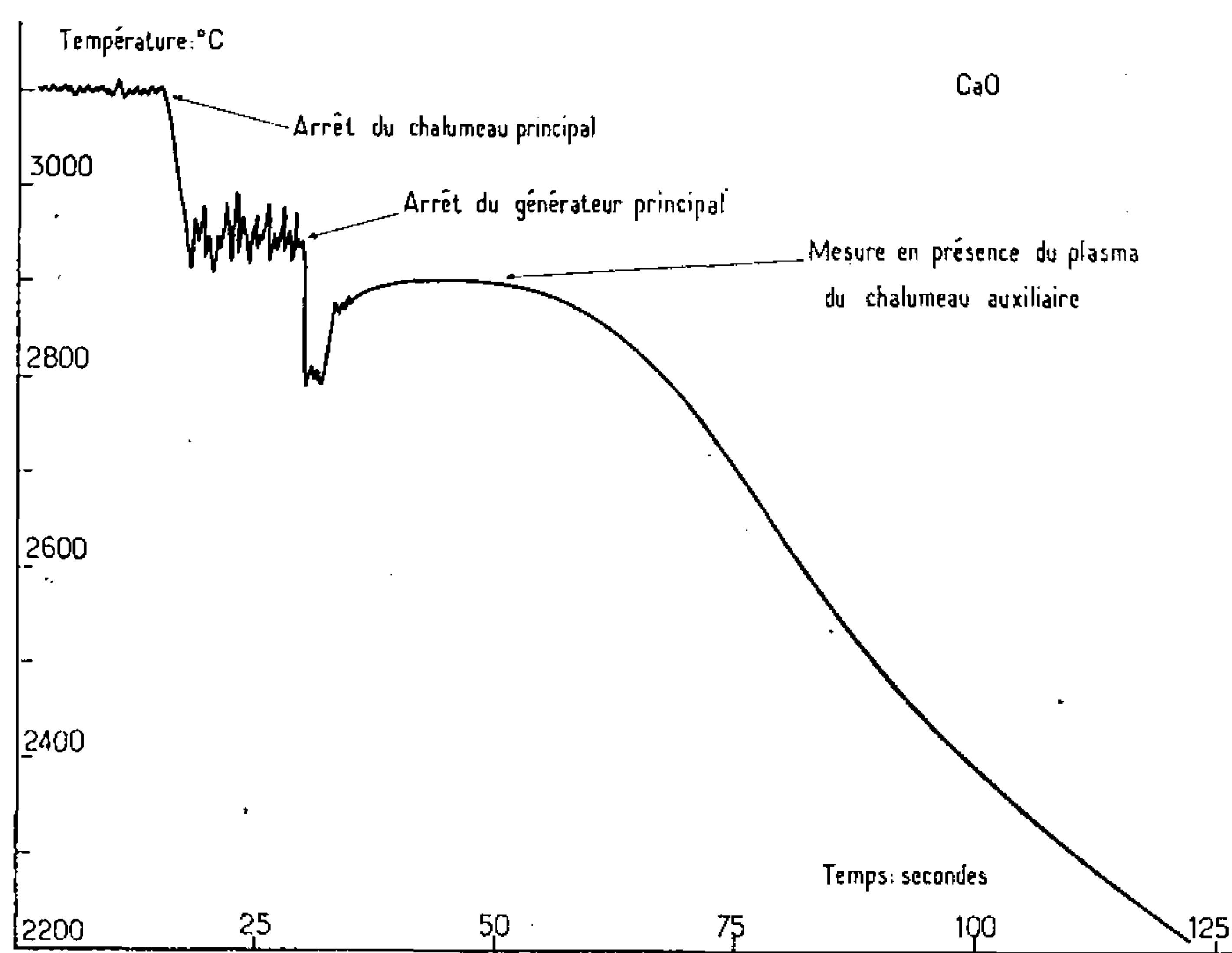


Fig. 3. — Courbe température-temps enregistrée après fusion de la chaux au four à plasma (en présence du plasma du chalumeau auxiliaire).

Les mesures de température effectuées lors des traitenmets de la chaux ont été réalisées de deux façons différentes. Dans le premier cas (*fig.* 3) le chalumeau auxiliaire a été laissé en fonctionnement de manière à éliminer les vapeurs du champ de visée du pyromètre. Dans le second cas on a arrêté l'ensemble des chalumeaux et générateurs électriques dans l'ordre indiqué (*fig.* 4). La température apparente maximale observée après arrêt du générateur principal est de 2 900°C dans le premier type d'essai. Dans le second, on note la présence d'un palier vers 2 840°C. Il est à noter qu'on a pu arrêter la rotation du four, alors que le pyromètre indiquait des températures comprises entre 2 700 et 2 800°C, sans noter un écoulement de chaux fondue.

On observe donc avec la chaux des températures apparentes de solidification élevées, assez semblables à celles mesurées lors des essais effectués avec les fours solaires [[3], [4]]. Les valeurs moins importantes (environ

2 600°C), trouvées antérieurement par d'autres auteurs (²) pourraient peut-être s'expliquer par la présence d'abondantes vapeurs à base de calcium et de chaux, contenant aussi des molécules de CaOH lorsque l'atmosphère contient de petites quantités d'eau. Ces vapeurs sont susceptibles de fausser considérablement les mesures pyrométriques, en particulier dans le cas où

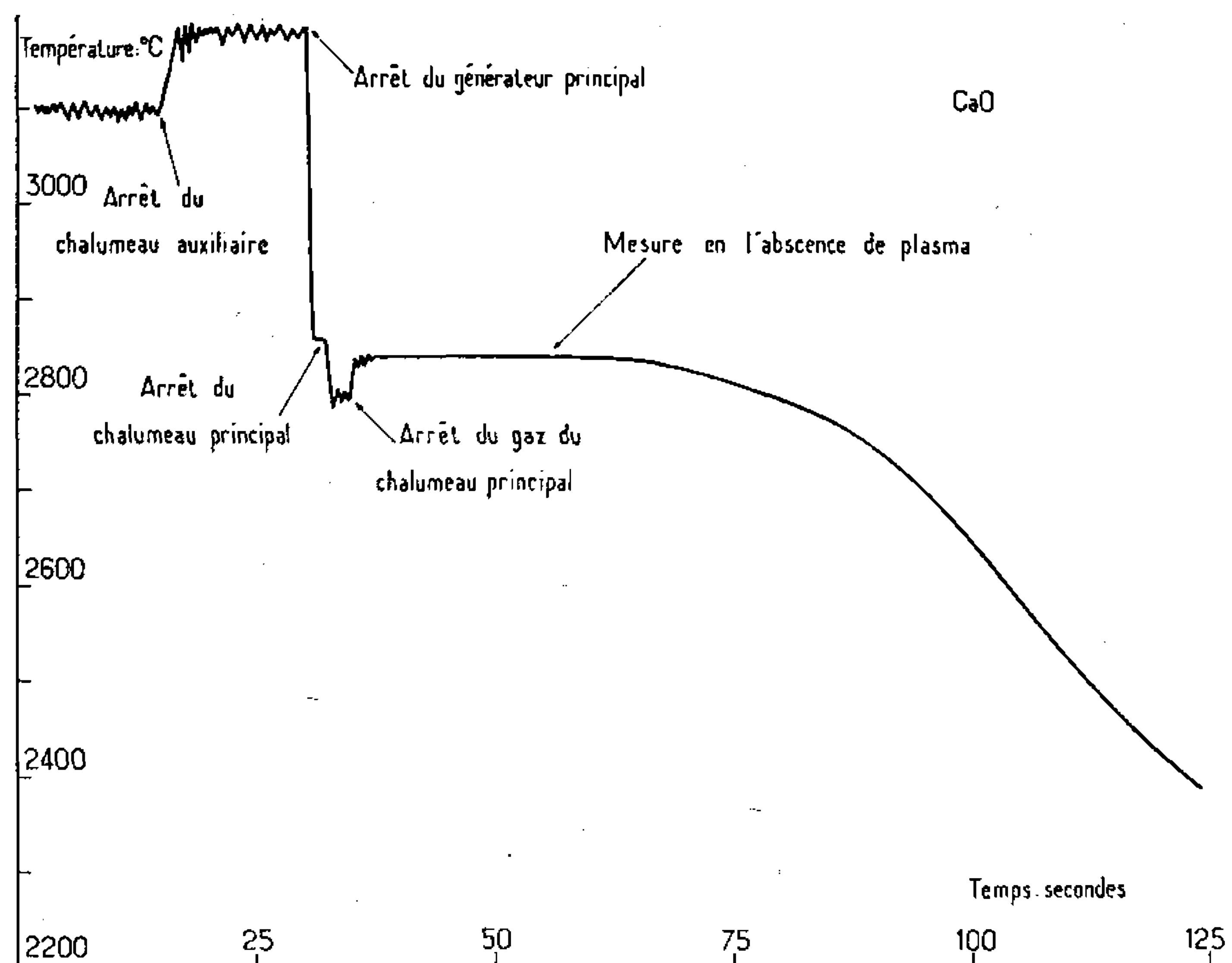


Fig. 4. — Courbe température-temps enregistrée après fusion de la chaux au four à plasma (en l'absence de plasma).

l'on utilise des filtres rouges. On peut toutefois améliorer les mesures en éliminant autant que possible les vapeurs du champ de visée du pyromètre, ou encore en limitant la formation de ces dernières par l'emploi d'une atmosphère oxydante et sèche.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(¹) C. N. R. S., Brevet français n° 1.405.958, 1964.

(²) S. J. SCHNEIDER, *Compilation of the melting points of the metal oxides* (*Nat. Bur. Stand. Monogr.*, 68, 1963).

(³) M. FOËX, *J. Solar Energy*, 9, 1964, p. 67.

(⁴) M. FOËX, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 3, 1966, p. 309.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique, B. P. n° 13, Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *L'électrode à brome adaptée à des mesures de pouvoir thermoélectrique.* Note (*) de M. **Jean Leonardi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sans considération de durée, de débit, de profondeur d'immersion et de température, l'électrode à brome mise au point pour des mesures de f. é. m. permet d'obtenir des résultats précis sur la variation du pouvoir thermoélectrique de AgBr.

La mesure du pouvoir thermoélectrique total de AgBr solide et liquide entre 402 et 670°C a nécessité une étude particulière du fonctionnement des électrodes à brome utilisées précédemment [1].

Le dispositif expérimental déjà décrit [2] est de conception analogue mais adapté à des températures voisines de 1000°C : le moule en acier réfractaire est surmonté d'ailettes d'inconel.

Fondu puis filtré, le sel subit un barbotage prolongé d'halogène de manière à éliminer l'argent dissous responsable lors de la solidification de l'adhérence aux parois. A nouveau fondu sous vide primaire, il est purifié par fusion de zone dans un tube de « pyrex », la position quasi horizontale permettant d'en éviter la rupture répétée [3]. Après une trentaine de passages environ, 140 g de AgBr solide sous forme de lingots sont, immédiatement après rupture du tube, transférés dans la cellule de mesure.

Pour des électrodes non ponctuelles, soumises à un courant gazeux, le choix de l'emplacement du thermocouple de mesure devient important. En dehors du cas défavorable où la prise de température est faite en regard des orifices de sortie du brome, la variation de température le long de la partie immergée de l'électrode est représentée sur la figure 1. La courbe obtenue est identique pour les deux bras de la cellule; ainsi la mesure différentielle de petits gradients de température n'est pas affectée par les profondeurs d'immersion des thermocouples à condition qu'elles soient égales. La variation de température le long de l'électrode est minimale pour une position située à 10 mm au-dessus de la base : nous avons choisi cet emplacement car il correspond à la température moyenne dont l'élément de graphite est le siège et permet, en outre, de limiter une erreur éventuelle de mise en place des thermocouples.

Tableau I.

Valeurs expérimentales en millivolts par degré centigrade du pouvoir thermoélectrique du bromure d'argent.

T (°C).....	402	411,5	428	437	447	477	480
θ.........	—1,059	—1,049	—0,766	—0,741	—0,723	—0,716	—0,706
T (°C).....	515	530	557	558	607	641	670
θ.........	—0,698	—0,675	—0,670	—0,673	—0,660	—0,655	—0,633

Le pouvoir thermoélectrique n'est pas fonction de la profondeur d'immersion des électrodes : lorsque la hauteur de plongée de l'une d'elles varie de 20 à 30 mm pour des débits de brome identiques, le potentiel mesuré reste stationnaire. Convenant à la géométrie de la cellule, au niveau du bain et au positionnement du thermocouple 25 mm d'immersion ont été conservés pour les mesures concernant AgBr liquide. Cependant pour celles réalisées à l'état solide, l'électrode est soulevée pour amener les orifices de sortie de l'halogène au niveau du bain.

Seul le débit d'halogène conditionne la reproductibilité des résultats. En effet, les débitmètres étalonnés en prenant pour masse volumique du

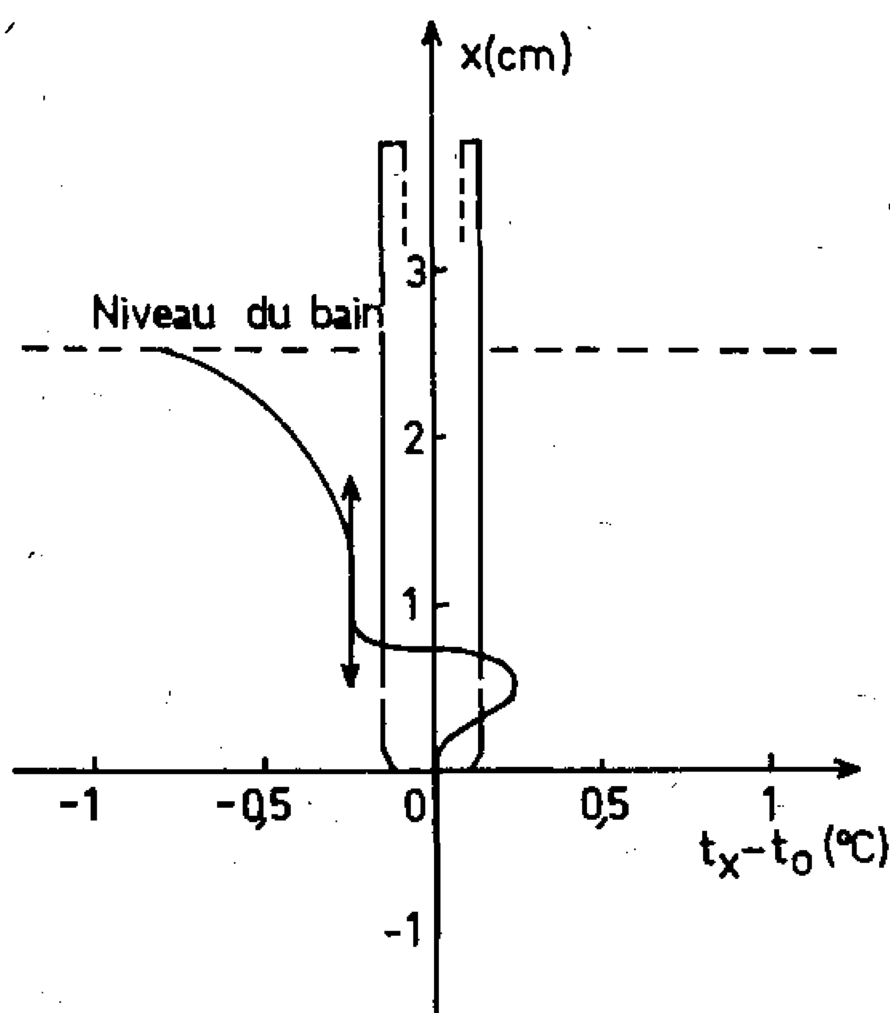


Fig. 1. — Variation de la température le long de l'électrode immergée à 600°C.

brome 5,48 g/l à 85° ([4]) permettent de contrôler un courant gazeux de 0,25 à 2,13 l/h. Les variations du pouvoir thermoélectrique sont alors de ± 10 μV/°C, incertitude provoquée par la fluctuation de température au sein du graphite support.

Les températures étant obtenues à l'aide de thermocouples chromel-alumel soigneusement étalonnés, les résultats des mesures du pouvoir thermoélectrique total de AgBr solide et liquide effectuées à courant nul sont reportés au tableau I.

Le pouvoir thermoélectrique de AgBr liquide augmente peu avec la température mais de façon linéaire à partir de 480°C suivant la droite d'équation

$$\theta = 0,344 \cdot 10^{-3} (t - 480) - 0,702.$$

L'expression thermodynamique $\theta_M - \theta_{X_2} = - dE_T^0/dT$ ([5]) permet de relier les mesures effectuées avec électrodes métalliques (θ_M), avec électrodes d'halogène (θ_{X_2}) à la pente dE_T^0/dT de la pile isotherme $Ag/AgBr/Br_2$.

Nos résultats concernant θ_{X_2}, dE^0_T/dT [1] et ceux de Ruch et Dupuy [2] donnant θ_M, vérifient sensiblement la relation compte tenu du fait que θ_M obtenu à partir d'un sel non traité est limité à 600°C.

Entraînant une variation de 0,250 mV/°C le passage à la fusion est suivi d'une brusque augmentation du pouvoir thermoélectrique correspondant à un comportement particulier de AgBr déjà observé lors de l'étude de la pile isotherme et de la thermopile avec électrodes d'argent. Dans ce domaine la relation $\theta_M - \theta_{X_2} = -dE^0_T/dT$ est particulièrement bien vérifiée comme le montre la figure 2.

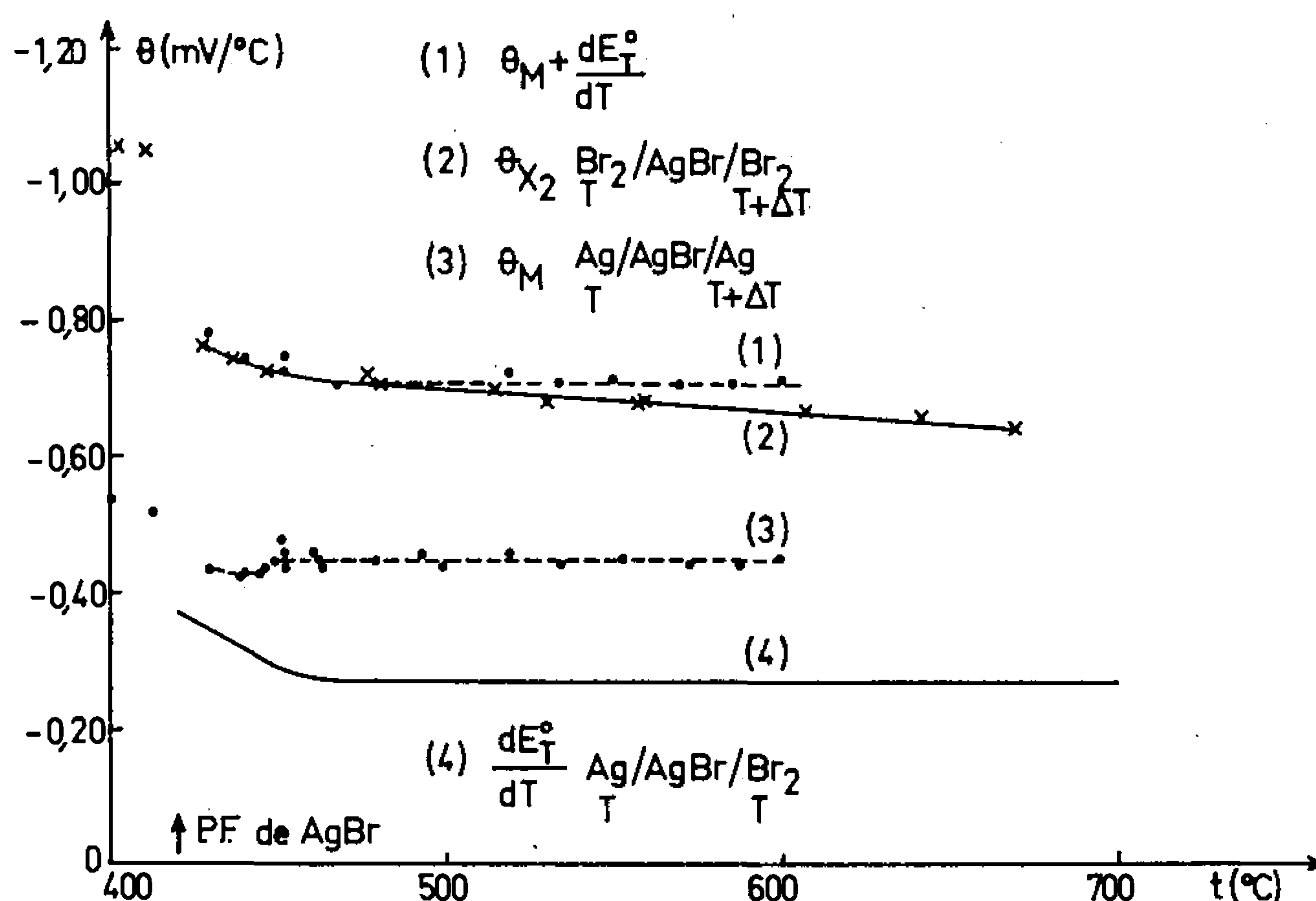


Fig. 2. — Pouvoirs thermoélectriques expérimentaux comparés de AgBr solide et liquide.

Déjà étudié avec électrodes métalliques le bromure d'argent a permis de tester l'électrode à brome en vue d'étendre ce type de mesures aux bromures alcalins.

(*) Séance du 19 juin 1967.

[1] J. Leonardi et J. Brenet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2090.
[2] J. Ruch et J. Dupuy, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 957.
[3] F. Moser, D. C. Burnhan et H. H. Tippins, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 48.
[4] J. A. Lasater, S. D. Cooley et R. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1845.
[5] P. Mazur, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 700.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *De l'homogénéité dimensionnelle de l'équation* $\tau = KD^a$ *caractérisant le comportement rhéologique des systèmes aqueux de carbohydrates macromoléculaires.* Note (*) de MM. **Yvon Nedonchelle** et **Richard Adrien Schütz**, présentée par M. Georges Champetier.

On vérifie expérimentalement que l'équation $\tau = KD^a$ peut être explicitée sous la forme $\tau_0 = \tau(D/D_0)^a$ dans le cas des empois d'amidon concentrés; on en déduit la signification de a, τ_0 et D_0.

Les carbohydrates macromoléculaires dispersés en milieu aqueux ont souvent [(1) à (5)] un comportement rhéologique décrit par une relation du type

$$\tau = KD^a, \tag{1}$$

soit

$$\log\tau = \log K + a \log D, \tag{2}$$

avec τ, contrainte de cisaillement; D, gradient de vitesse de déformation; K et a, paramètres dépendant de la structure, de la concentration et de la température (3).

Cette relation, d'origine empirique, a été étudiée et justifiée théoriquement par Scott-Blair (5).

Toutefois, on peut reprocher à cette relation son manque d'homogénéité dimensionnelle qui interdit de comparer utilement plusieurs valeurs du paramètre K, si a n'est pas une constante.

Pour rendre homogène cette équation, certaines relations ont été proposées (6), toutefois sans justification.

Nous avons donc été amenés à chercher s'il n'existait pas, dans le cas des empois d'amidon, une relation liant les paramètres K et a. Pour cela il était nécessaire de faire varier K et a, tous les autres paramètres étant maintenus constants.

Or, ces conditions sont réalisées dans le cas de la rétrogradation d'un empois d'amidon à température constante. A titre d'exemple nous présentons ici, l'étude concernant un empois contenant 20 % de matière sèche, obtenu à partir de fécule de pomme de terre hydrolysée par l'α-amylase à 95°C pendant 15 mn, la montée en température ayant été soigneusement programmée pour assurer la reproductibilité nécessaire.

Après préparation, l'empois est ramené et maintenu à 30°C; on suit l'évolution de ses propriétés rhéologiques au cours de la rétrogradation

sur des parties prélevées à intervalles de temps déterminés et à l'aide d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux en appliquant les corrections indispensables ([4]).

Si les coordonnées sont en échelles logarithmiques, les rhéogrammes représentatifs des comportements de l'empois au cours de la rétrogradation forment une famille de droites (*fig.* 1) : ce qui signifie que l'empois continue de vérifier les relations (2) et (1).

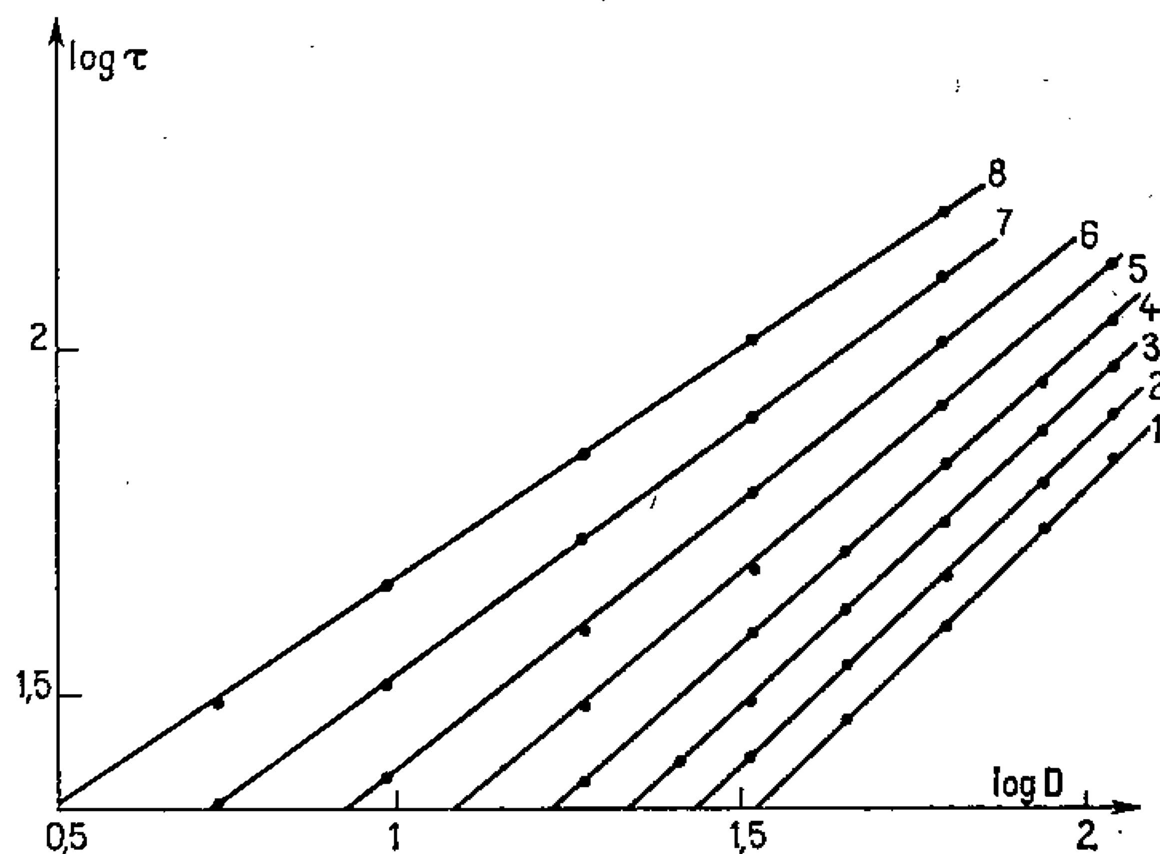


Fig. 1. — Rhéogramme fragmentaire log τ = *f* (log D) de l'empois d'amidon. Évolution au cours de la rétrogradation : de 10 en 10 mn; droite n° 1 après 10 mn à 40°C; droite n° 2 après 20 mn, etc.

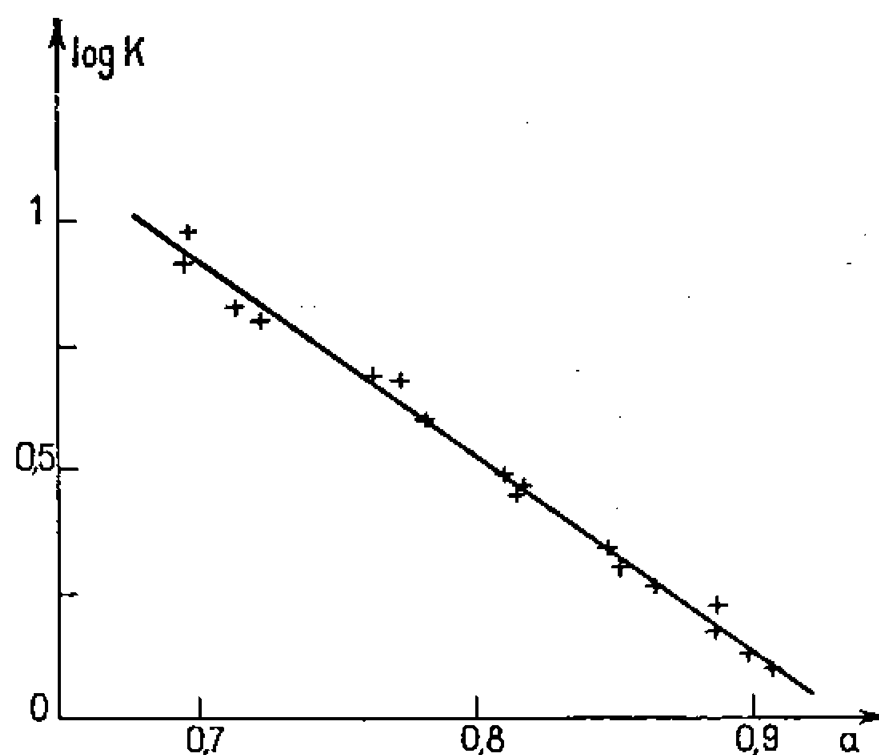


Fig. 2. — Variation de log K en fonction de *a*; paramètres mesurés à partir des données correspondant à la figure 1.

Si pour chacune des droites ainsi obtenues, on mesure *a* et log K, on peut représenter les variations de log K en fonction de *a* (*fig.* 2) : on obtient une nouvelle relation linéaire du type

(3) $$\log K = \log \alpha - a \log \beta.$$

Des relations (2) et (3) il vient

(4) $$\log \tau = \log \alpha + a (\log D - \log \beta).$$

Si l'on étudie les variations de $\log \tau$ en fonction de $\log D$, la relation (4) est l'équation d'un faisceau de droites dont le point d'intersection a pour coordonnées $\log \beta$ et $\log \alpha$.

β est alors un gradient de déformation remarquable, soit $= D_0$, et α une contrainte de cisaillement remarquable, soit $= \tau_0$.

L'équation (4) peut donc se mettre sous la forme

$$(5) \qquad \log \tau - \log \tau_0 = a (\log D - \log D_0)$$

et la relation (1) devient

$$(6) \qquad \tau = \tau_0 \left(\frac{D}{D_0} \right)^a,$$

relation qui est parfaitement homogène.

D'autre part, au cours de ces rétrogradations, le seul paramètre variable étant la taille des aggrégats macromoléculaires, puisque la rétrogradation est due essentiellement à une association des molécules d'amylose par liaison hydrogène, on peut en déduire que le paramètre a est directement lié à la taille des particules en solution dans l'empois, tandis que τ_0 et D_0 seraient liés à la concentration et à la température, paramètres constants au cours de ces essais.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) F. D. Farrow, G. M. Lowe, S. M. Neale, *J. Textile Institute*, 14, 1923, p. T 414, et 19, 1928, p. T 18.

(2) S. Winkler, *Die Stärke*, 9, 1957, p. 219.

(3) R. A. Schutz, *Die Stärke*, 15, 1963, p. 394 et *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2355; *Die Stärke*, 18, 1966, p. 180.

(4) R. A. Schutz et Y. Nedonchelle, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5111.

(5) G. W. Scott-Blair, *Rheologica Acta*, 4, n° 1, 1965, p. 53.

(6) A. Nadai, *J. Appl. Phys.*, 8, n° 418, 1937.

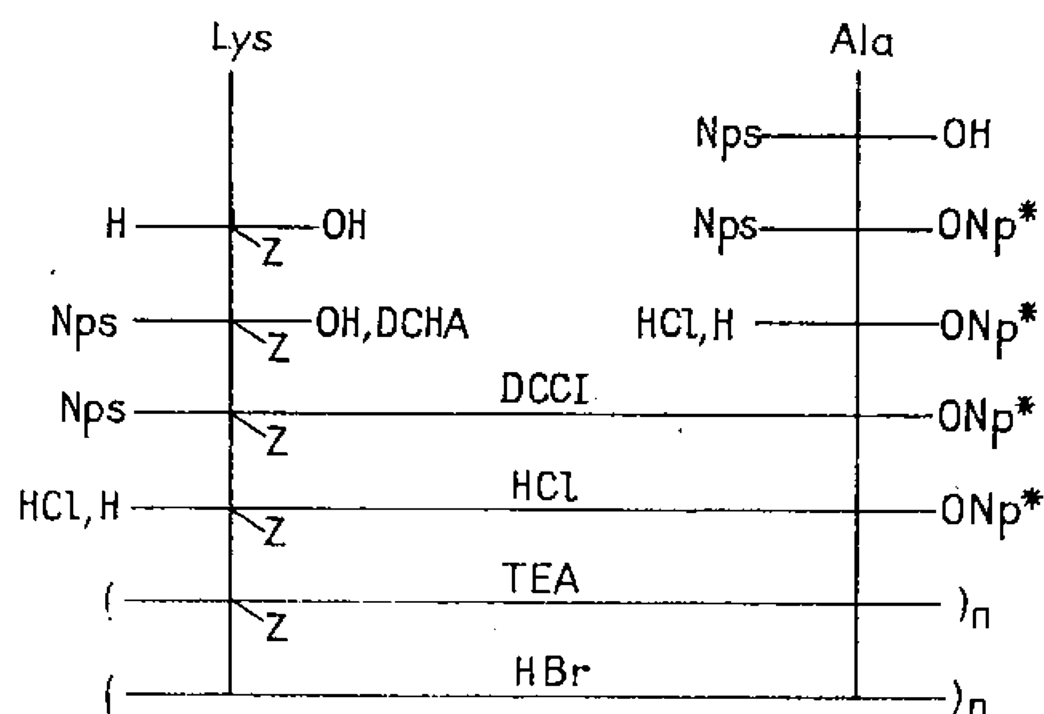
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée aux Textiles,*
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un copolypeptide alterné, le poly (lysylalanyle). Étude conformationnelle.* Note (*) de MM. **Gérard Spach, André Brack** et **Frédéric Heitz**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation et la caractérisation de poly(ε-N-benzyloxycarbonyllysylalanyle) et de poly(lysylalanyle) est décrite. La conformation de ces polymères en solution est étudiée au moyen de la dispersion du pouvoir optique rotatoire.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la polycondensation de différents esters actifs d'un acide α-aminé en vue de préparer des copolypeptides alternés à partir d'oligopeptides. Nous avons retenu l'ester *p*-nitrophénylique [2] qui présente l'avantage de permettre la préparation aisée de dipeptides actifs optiquement purs, par la méthode de Goodman et Stueben [3]. C'est à l'aide de cet ester que nous avons polycondensé le dipeptide lysylalanine. Notre choix a été motivé par l'intérêt que présentent des copolypeptides à base de lysine et d'alanine [4]; il apparaît, en effet, que la fraction riche en lysine des histones comporte approximativement autant de motifs lysyles que de motifs alanyles [5].

Préparation et caractérisation des polymères. — Les différentes étapes de la préparation des polymères sont résumées dans le tableau suivant. Le rendement global de ces réactions, basé sur l'alanine, est de



Abréviations [6] : Z, benzyloxycarbonyle; Nps, *o*-nitrophénylsulfényle; Np, *p*-nitrophényle; DCHA, dicyclohexylamine; DCCI, dicyclohexylcarbodiimide; TEA, triéthylamine.

l'ordre de 3 %. Pour les dérivés nouveaux, marqués d'un astérisque, nous avons trouvé : HCl, H-Ala-ONp : F 193-197°C; Nps-Lys (Z)-Ala-ONp : F 173-175°C, $[\alpha]_D - 38°,0$ [$c = 1$, diméthylformamide (DMF)] et HCl, H-Lys (Z)-Ala-ONp : F 168-171°C, $[\alpha]_D - 11°,1$ ($c = 1$, DMF).

La polycondensation est effectuée en solution très concentrée dans le DMF [0,76 g (1,5 mmole) dans 0,3 ml], en présence d'un équivalent de triéthylamine. Le spectre infrarouge du poly [Lys (Z)-Ala] brut, en pas-

tille KBr, présente les bandes d'absorption d'un polypeptide linéaire, mais révèle également la présence de peptides cycliques.

Le polymère est purifié par dialyse dans le diméthyl-sulfoxyde. Une chromatographie sur papier des produits recueillis dans le dialysat [$[\alpha]_D$ — 10°,0, $c = 1$, hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)] confirme l'existence de peptides cycliques. Le spectre infrarouge de la fraction non dialysable correspond à celui d'un polypeptide de conformation hélicoïdale (bandes d'absorption à 3 290, 1655 et 1550 cm^{-1}). Ce polymère est soluble dans l'hexaméthylphosphorotriamide ($[\alpha]_D$ + 10°,4, $c = 1$) et dans l'acide dichloracétique (ADC) ($[\alpha]_D$ —32°,1, $c = 0,5$).

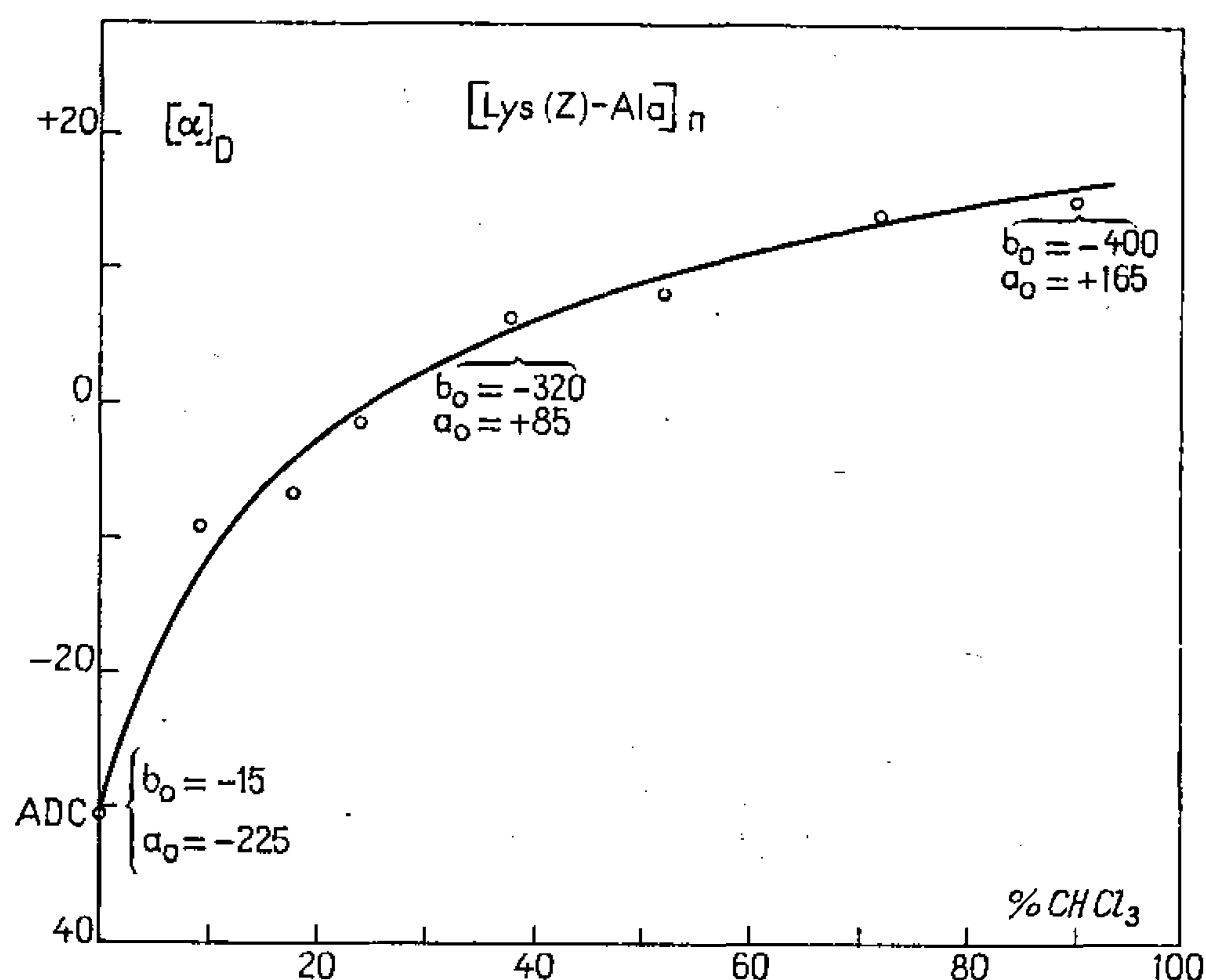


Fig. 1.

La débenzyloxycarbonylation du poly [Lys (Z)-Ala], effectuée dans un mélange ADC-chloroforme, conduit au poly (lysylalanyle) soluble dans l'eau, purifié par dialyse contre une solution 0,01 N HCl. L'analyse élémentaire du polymère lyophilisé nous permet d'envisager la présence de deux molécules d'eau par motif lysylalanyle. Nous avons contrôlé la pureté optique du polymère en l'hydrolysant par HCl 6 N et en comparant le pouvoir optique rotatoire de l'hydrolysat à celui d'un mélange d'alanine et de lysine traité dans les mêmes conditions. La racémisation est négligeable, aux erreurs d'expérience près.

Nous avons mesuré les masses moléculaires moyennes en poids $\overline{M}_w$ par équilibre de sédimentation, en calculant la valeur du volume spécifique des polymères d'après les données de la littérature [(7), (8)]. Pour le poly [Lys (Z)-Ala] nous avons trouvé, en solution dans l'HMPT, une masse moléculaire de 26 000 et pour le poly (lysylalanyle) en solution aqueuse (0,1 M NaCl, pH 7) une valeur de $\overline{M}_w$ égale à 19 000, soit un degré de polycondensation exprimé en nombre de liaisons peptidiques de 160.

PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES EN SOLUTION. — *a. Poly* [*Lys* (Z)-*Ala*]. — L'application de l'équation de Moffitt ([9]) à l'analyse de la dispersion du pouvoir optique rotatoire entre 350 et 600 mμ d'une solution à 1 % dans l'HMPT conduit à une valeur des coefficients b_0 de — 380 et a_0 de + 145 ($\lambda_0 = 2120$ Å). Une série d'expériences a été menée en mesurant la dispersion dans des mélanges chloroforme-ADC, contenant jusqu'à 90 % de chloroforme. On constate (*fig.* 1) que l'addition de chloroforme provoque une augmentation rapide de $[\alpha]_D$ et une variation corrélative du coefficient b_0 dont la valeur passe de — 15 à — 400. Il est vraisemblable que les molécules de polymère passent d'une forme statistique à une forme hélicoïdale,

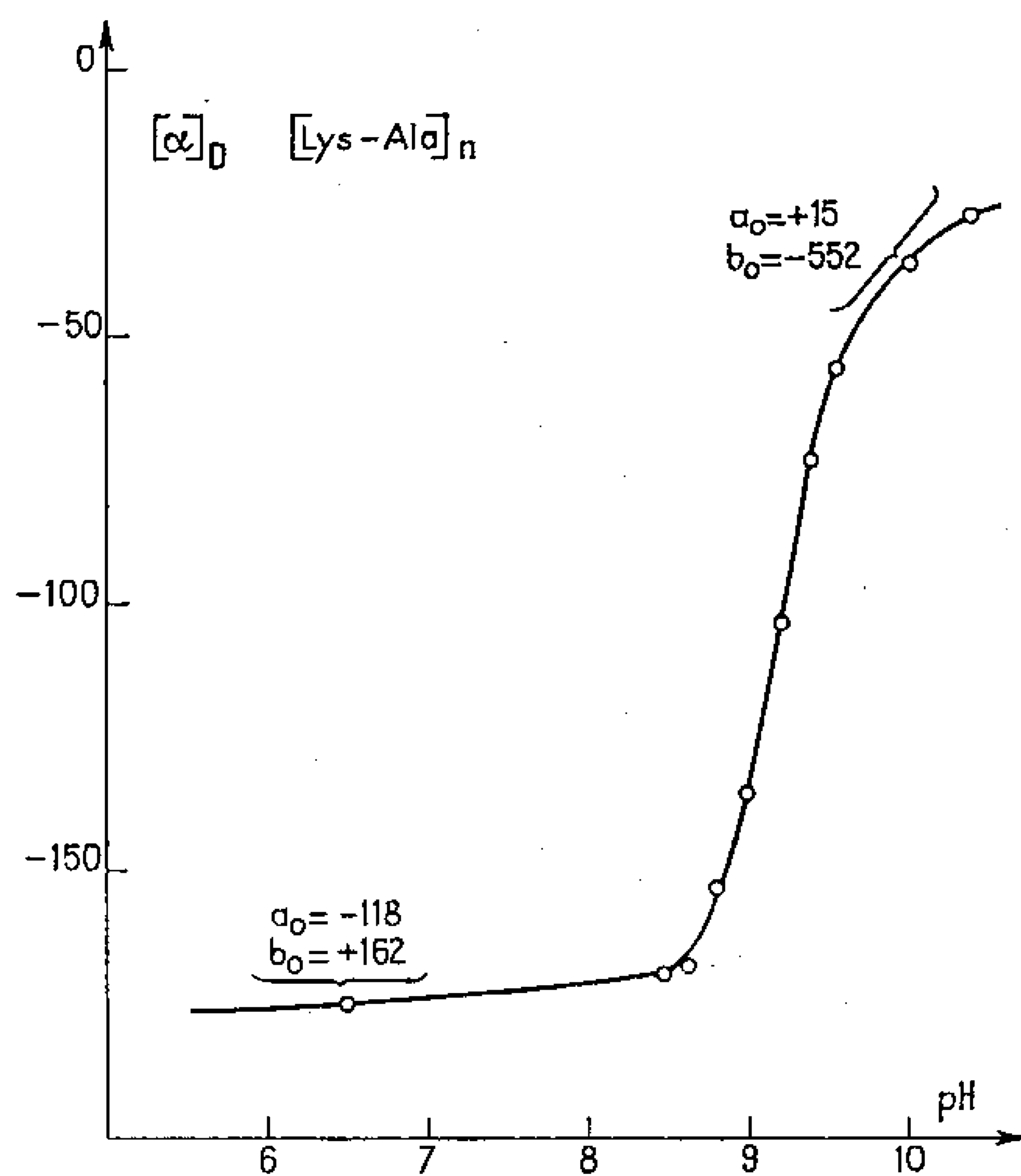


Fig. 2.

sans que nous puissions affirmer que la valeur de b_0 de — 400 caractérise la fin de la transition, laquelle se traduit généralement par une valeur de b_0 de — 600. Remarquons que la forme hélicoïdale des homopolymères, poly-L-alanine et poly-ε-N-benzyloxycarbonyl-L-lysine est caractérisée, dans un mélange chloroforme-ADC, par des valeurs de b_0 respectivement de — 400 et de — 600 ([10]). Pour le premier polymère la transition hélice-chaîne ne paraît pas complète dans l'ADC pur; elle a lieu avec le deuxième polymère pour des pourcentages en ADC de 35 à 40 %. Le comportement du poly [Lys (Z)-Ala] semble donc intermédiaire.

b. Poly (*lysylalanyle*). — Une étude de la dispersion du pouvoir optique rotatoire a été menée en fonction du pH. La figure 2 reproduit la variation de $[\alpha]_D$ et donne quelques valeurs des coefficients a_0 et b_0. On constate pour ces paramètres, entre pH 9 et 10, une variation brusque que nous avons attribuée à une transition chaîne-hélice, la deuxième forme étant stable

aux pH élevés. La valeur du coefficient b_0, d'abord positive, atteint finalement — 552. A pH 10,4 le polymère précipite de sa solution. En solution aqueuse, les homopolymères correspondants sont caractérisés par des valeurs de b_0 de l'ordre de — 600 [(11), (12)]. La structure hélicoïdale de la poly-L-alanine paraît être particulièrement stable en phase aqueuse (11), tandis que la poly-L-lysine subit une transition chaîne-hélice à pH voisin de 9 à 10 (12). Elle précipite sous forme d'une structure β au-dessus de pH 11. Les propriétés du copolymère alterné, poly (lysylalanyle) et la stabilité de sa conformation hélicoïdale sont donc très semblables à celles de la poly-L-lysine, les motifs alanyles ne paraissant pas jouer un rôle important.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) G. SPACH et A. BRACK *Comptes-Rendus*, 264, série C, 1967, p. 2023..

(2) D. F. DETAR, W. HONSBERG, U. HONSBERG, A. WIELAND, M. GOUGE, H. BACH, A. TAHARA, W. S. BRINIGAR et F. F. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2873.

(3) M. GOODMAN et K. C. STUEBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3980.

(4) M. CHAMPAGNE, Communication personnelle.

(5) J. M. KINKADE et R. D. COLE, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 5798.

(6) *Bull. d'Inform. I.U.P.A.C.*, n° 25, 1966.

(7) E. J. COHN et J. T. EDSALL, *Proteins, amino-acids and peptides as ions and dipolar ions*, Reinhold Publish. Co., 1943, p. 372.

(8) C. DE LOZE, P. SALUDJIAN et A. J. KOVACS, *Biopolymers*, 2, 1964, p. 43.

(9) W. MOFFITT, *Proc. Natl. Acad. Se.*, Washington, 42, 1956, p. 736.

(10) G. D. FASMAN, *Polyamino-acids, Polypeptides and Proteins*, M. A. Stahmann, Madison, University Wisconsin Press, 1962, p. 221.

(11) W. B. GRATZER et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1193.

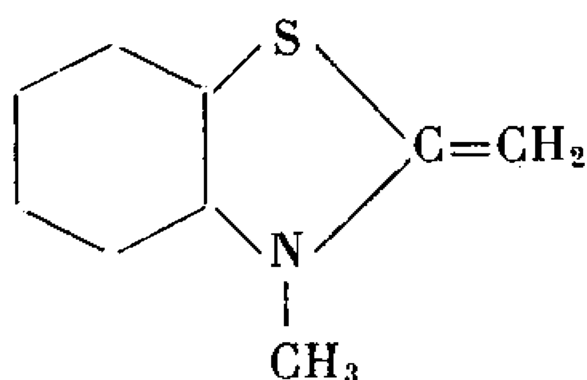
(12) J. APPLEQUIST et P. DOTY, *Polyamino-acids, Polypeptides and Proteins*, M. A. Stahmann, Madison, University Wisconsin Press, 1962, p. 161.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

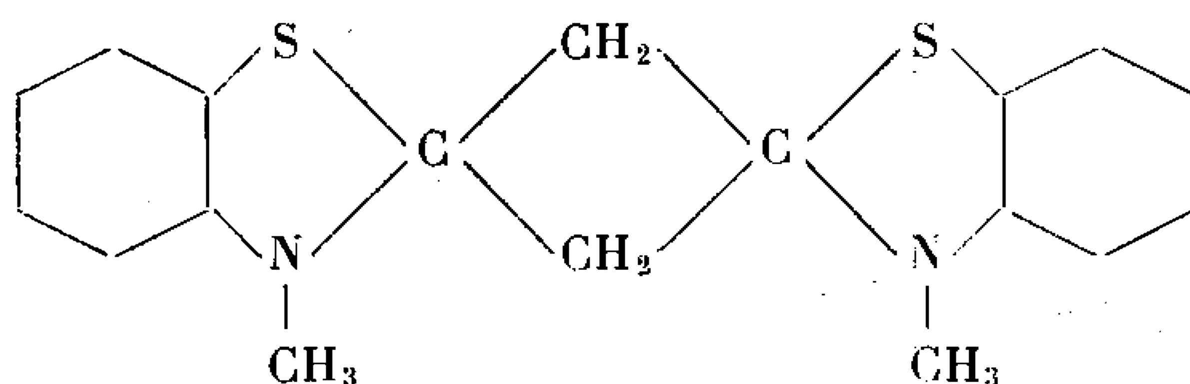
CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure de l'anhydrobase du diméthyl-2.3 benzothiazole.* Note (*) de Mme **Erika Miler-Srenger**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude stéréochimique aux rayons X de l'anhydrobase du diméthyl-2.3 benzothiazole nous a été proposée par M. H. Larivé, directeur du Laboratoire de Chimie organique de la Société Kodak-Pathé.

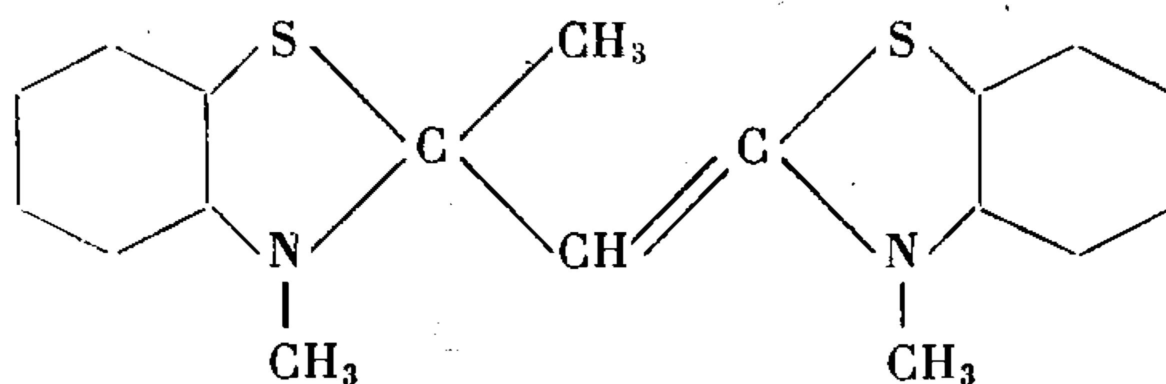
De nombreuses hypothèses ont été émises sur la formule de ce composé, produit de réaction du sel quaternaire du benzothiazole et d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. On considérait que sa formule développée correspondait à la 2-méthyl 1-méthylène benzothiazoline [(1), (2)] :



En 1939 Mumm et coll. lui attribuèrent une structure cyclobutanique (3) :



qui fut mise en doute par les récents travaux de Larivé et Dennilauler (4). Se basant sur des arguments chimiques et physicochimiques ces auteurs ont proposé une configuration dissymétrique du dimère de la méthylène-2 méthyl-3 benzothiazoline



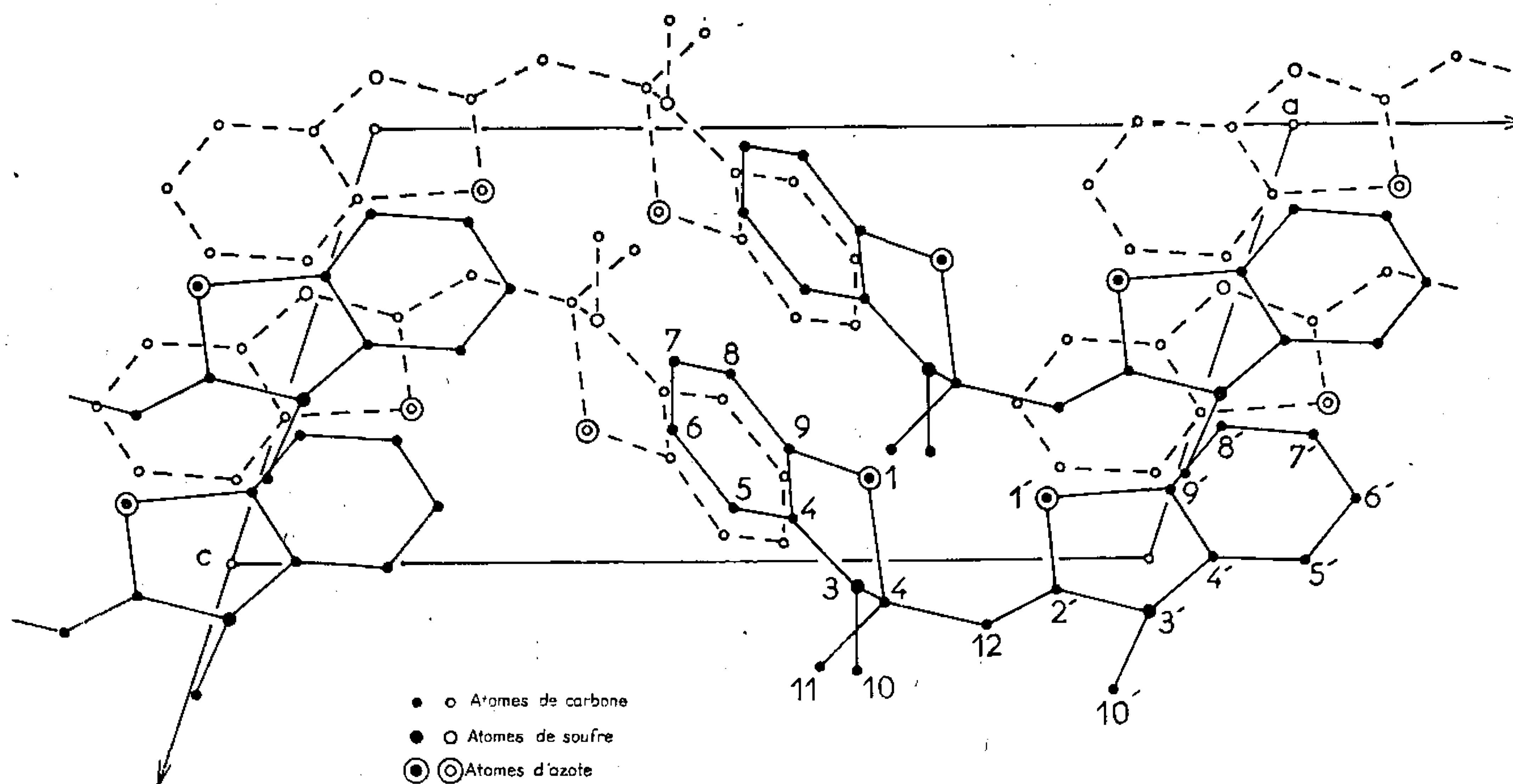
L'anhydrobase du diméthyl-2.3 benzothiazole cristallise sous forme de prismes aplatis incolores qui donnent une extinction oblique en lumière polarisée. A l'air les cristaux se décomposent facilement en se colorant en rouge vif.

L'étude aux rayons X a montré que les paramètres de la maille élémentaire, qui contient 4 molécules, sont :

$$a = 13,14 \mp 0,02\ \text{Å},\quad b = 20,46 \mp 0,04\ \text{Å},\quad c = 6,53 \mp 0,02\ \text{Å},$$
$$\beta = 108°,5 \mp 0°,2.$$

TABLEAU I.

Atomes.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (A^2).
S (1)	0,66	0,03	0,31	3,9
C (2)	0,72	0,07	0,59	3,2
N (3)	0,69	0,14	0,56	3,2
C (4)	0,59	0,15	0,40	2,7
C (5)	0,52	0,20	0,38	3,6
C (6)	0,43	0,20	0,20	4,3
C (7)	0,41	0,16	0,04	4,9
C (8)	0,47	0,10	0,06	4,3
C (9)	0,56	0,10	0,24	3,3
C (10)	0,72	0,18	0,75	5,0
C (11)	0,68	0,03	0,74	5,5
C (12)	0,84	0,06	0,66	3,4
S (1′)	0,86	0,15	0,36	3,3
C (2′)	0,91	0,09	0,57	2,8
N (3′)	0,02	0,08	0,62	3,2
C (4′)	0,07	0,12	0,49	2,9
C (5′)	0,17	0,12	0,51	3,3
C (6′)	0,20	0,16	0,37	3,9
C (7′)	0,13	0,19	0,21	4,6
C (8′)	0,03	0,20	0,20	3,9
C (9′)	0,99	0,16	0,34	3,1
C (10′)	0,08	0,04	0,80	3,9



Sur les clichés de cristal tournant et de Weissenberg on observe la présence d'un plan de symétrie, d'un axe binaire perpendiculaire et de plus, les extinctions systématiques suivantes :

$h\,0\,l$: absent pour $l = 2n + 1$;

$0\,k\,0$: absent pour $k = 2n + 1$

caractérisant le groupe spatial monoclinique $P\,2_1/c$.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de soufre. La position des atomes de carbone et d'azote a été déterminée en appliquant la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique isotrope ont été affinés sur l'ordinateur « I. B. M. 704 » avec le programme de Busing et Levy ([5]). Après le quatrième cycle le facteur d'accord $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ est de 0,207; les coordonnées correspondantes sont données dans le tableau I.

La figure représente la projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{b}$. Bien qu'à ce stade d'affinement il soit difficile d'établir une conclusion définitive, les résultats sont plutôt en faveur de l'hypothèse de Larivé.

L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope est en cours. Les longueurs de liaison et les angles de valence seront publiés et discutés ultérieurement.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) W. Mills, *J. Chem. Soc.* (London), 1923, p. 2353.
(2) L. Clark, *J. Chem. Soc.* (London), 1928, p. 2313.
(3) O. Mumm, H. Hinz et J. Diederichsen, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 2107.
(4) H. Larivé et R. Dennilauler, *Chimia*, 15, 1961, p. 115.
(5) W. R. Busing et H. A. Lévy, *O. R. N. L.*, 59-4-37, 1959.

(Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie gaz-solide sur composés organiques cristallisés. Séparation des phénols sur la phtalocyanine de cuivre.* Note (*) de Mme CLAIRE VIDAL-MADJAR et M. GEORGES GUIOCHON, présentée par M. Georges Champetier.

Le dépôt sur noir de carbone graphitisé de corps organiques cristallisés à point de fusion élevé donne des adsorbants permettant d'obtenir d'excellentes analyses de composés polaires ou non par chromatographie gaz-solide.

A titre d'exemple les auteurs décrivent la séparation de phénols sur la phtalocyanine de cuivre et donnent les enthalpies d'adsorption des méthyl et polyméthylphénols et des alcanes normaux.

La chromatographie gaz-solide possède des avantages potentiels considérables sur la chromatographie gaz-liquide : une spécificité beaucoup plus grande des séparations, parce que les coefficients d'adsorption dépendent plus que les coefficients de partage de certains détails de la structure des molécules, une efficacité plus grande parce que les transferts de masse sont plus rapides en phase adsorbée qu'en phase liquide.

Malheureusement l'emploi de la chromatographie gaz-solide est resté limité en pratique aux composés gazeux à la température ambiante et aux hydrocarbures saturés légers, faute d'adsorbant convenable pour la séparation des composés organiques plus complexes. Tous les adsorbants disponibles jusqu'à présent sauf un ont en effet une surface très hétérogène et tous donnent des enthalpies d'adsorption élevées voire très élevées. On obtient donc des traînées importantes pour les pics des corps polaires (1) et l'on doit utiliser des températures d'analyse élevées auxquelles la plupart des composés ne sont pas stables.

Seul le noir de carbone graphitisé a une surface assez homogène pour donner des pics symétriques, mais les enthalpies d'adsorption sont élevées en raison de la forte densité des atomes de carbone sur la surface (2). Surtout cet adsorbant reste unique, face aux quelque 300 phases liquides dont dispose la chromatographie gaz-liquide (3), ce qui ôte toute souplesse à la méthode. Il était donc nécessaire de rechercher une source générale d'adsorbants assez nombreux ayant tous une surface homogène et une faible enthalpie d'adsorption.

Les cristaux de composés organiques à point de fusion élevé comme l'anthraquinone, les quinacridones, les phtalocyanines et de nombreux colorants, conviennent particulièrement bien : leur surface est très homogène, les enthalpies d'adsorption sont dans de nombreux cas assez faibles et voisines des enthalpies de vaporisation, comme on le verra ci-dessous dans un exemple, la spécificité varie sensiblement d'un composé organique à l'autre, ce qui donne une grande souplesse à la méthode, enfin ces composés sont faciles à préparer d'une façon reproductible.

Il n'est cependant pas possible d'utiliser ces cristaux purs, leur surface spécifique serait trop faible. Il faut les disperser sur un support et le noir de carbone graphitisé est le meilleur disponible actuellement, à cause de l'homogénéité de sa surface et sa grande stabilité thermique; le « Chromosorb » ou les terres de diatomées ne conviennent pas, car leur surface possède des sites actifs trop nombreux et leur emploi conduit à un adsorbant hétérogène ([1]). Le « Chromosorb T » et le « téflon » ont une stabilité thermique insuffisante.

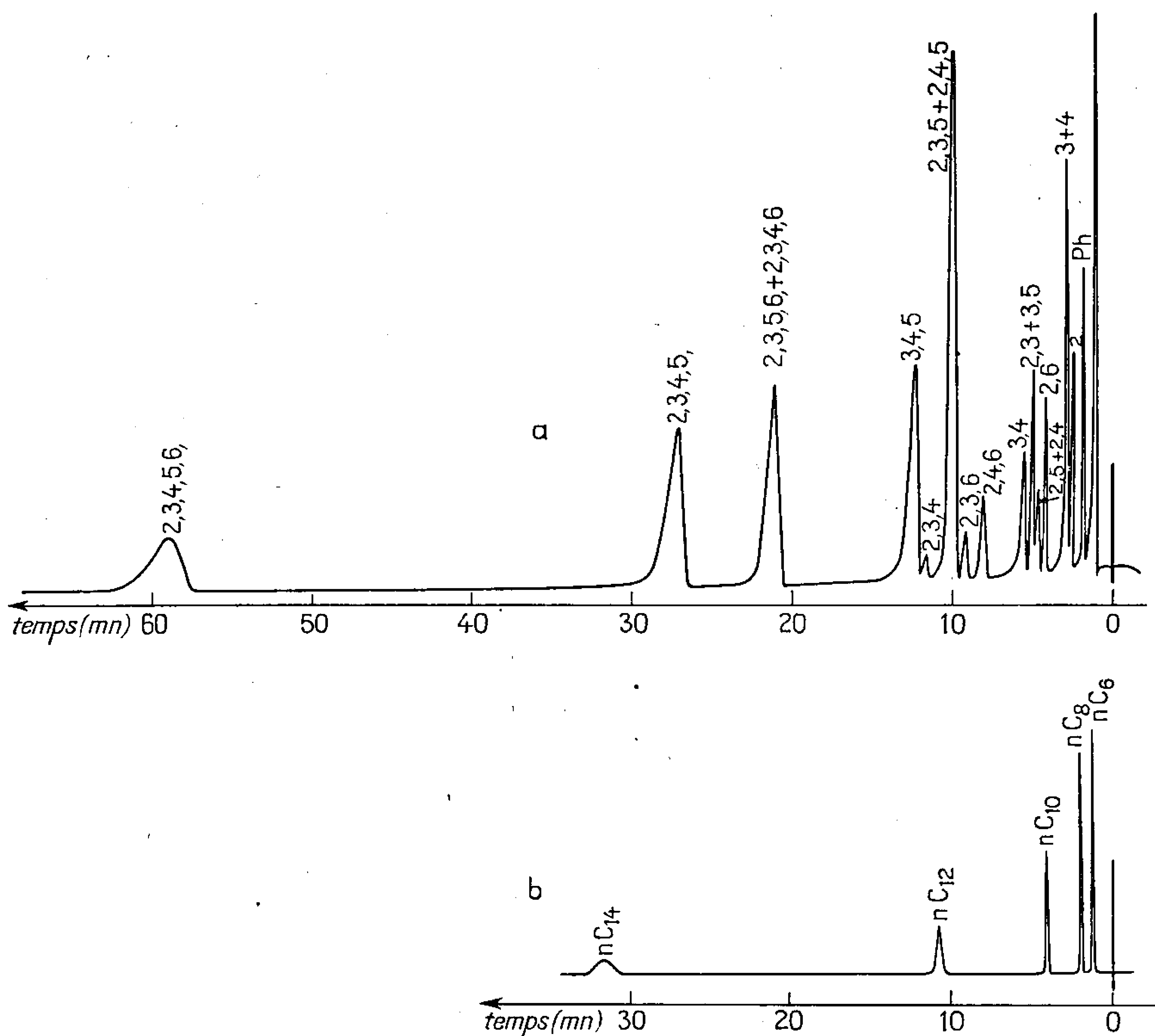


Fig. 1.

(*a*) Analyse d'un mélange de phénol, méthyl et polyméthylphénols.

(*b*) Analyse d'un mélange d'hydrocarbures saturés normaux.

Colonne de 4 m de long, 2 mm de diamètre intérieur. Noir de carbone graphitisé (Cabot Co.) à 1 % de phtalocyanine de cuivre. Température : 220°C; pression d'entrée : 8 bars; gaz vecteur : hydrogène; vitesse : 33 cm/s.

Échantillons : 1 μg.

Noms des solutés : Fig. 1 *a* : Les chiffres indiquent la position du ou des groupes méthyles sur un noyau phénolique. Ph désigne le phénol. Fig. 1 *b* : Les nombres sont ceux des atomes de carbone de l'hydrocarbure correspondant à chaque pic.

La figure 1 *a* montre un exemple des possibilités très encourageantes de cette méthode, une analyse d'un mélange de phénols à 220°C sur phtalocyanine de cuivre ([5]). L'adsorbant est préparé par mélange d'une suspension de noir de carbone graphitisé « Sterling MT » (Cabot Co.) dans une solution alcoolique de phtalocyanine de lithium et de chlorure de cuivre anhydre.

Les pics obtenus sont très symétriques ce qui est tout à fait inhabituel en chromatographie gaz-solide pour des composés aussi polaires. A tempé-

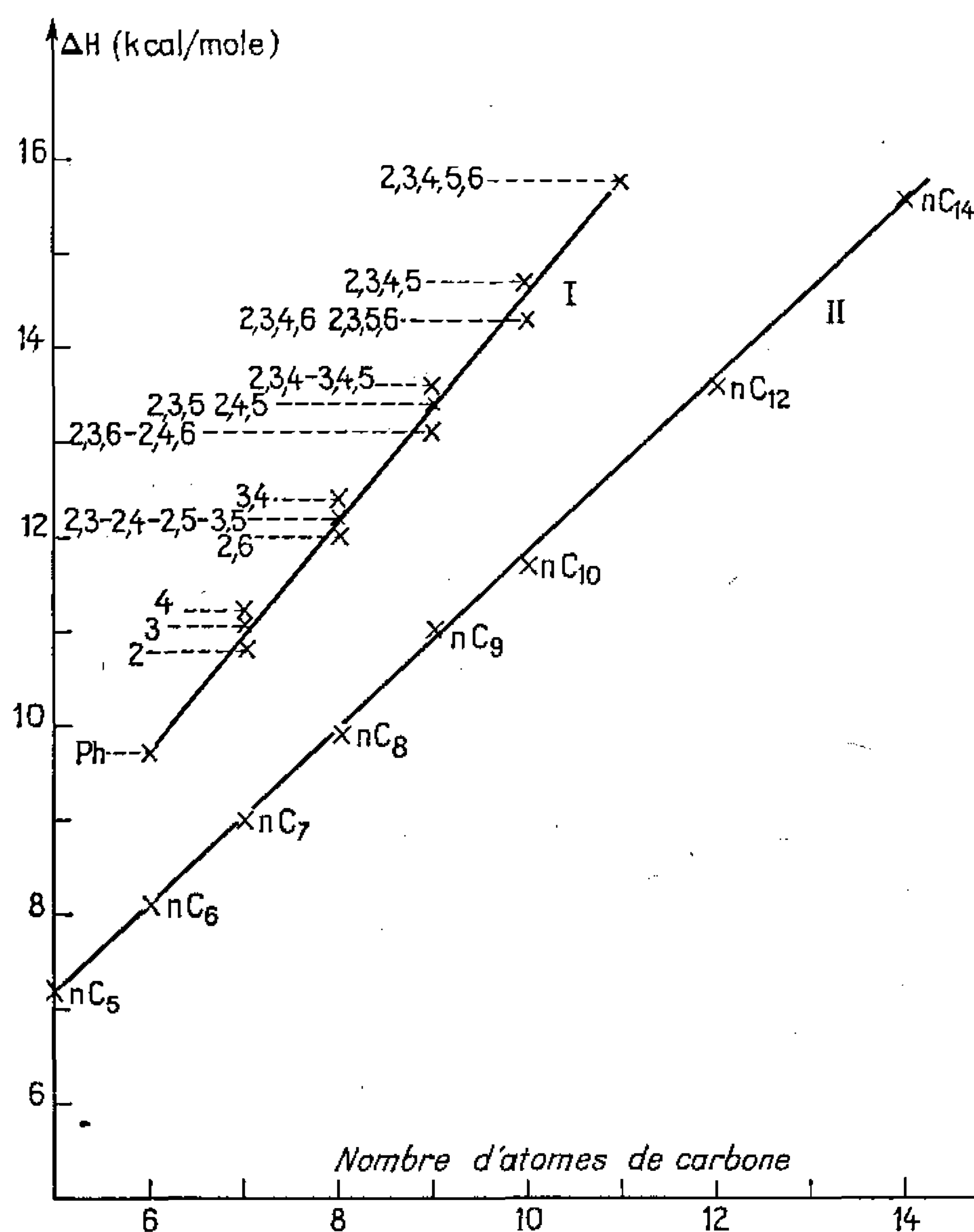


Fig. 2. — Variation de l'enthalpie différentielle d'adsorption en fonction du nombre d'atome de carbone de la molécule. I, phénols; II, hydrocarbures saturés normaux. Mêmes conventions que pour la figure 1.

rature plus basse, on observe une séparation partielle du méta et du paracrésol. La figure 1 *b* montre la séparation des hydrocarbures normaux obtenue dans les mêmes conditions. On voit que les indices de rétention des phénols sur cette phase sont beaucoup plus faibles que sur des phases polaires usuelles ([6]). L'ordre d'élution des phénols est d'ailleurs le même que celui observé sur une phase apolaire, c'est l'ordre des poids moléculaires croissants. Cette variation d'ensemble ne doit cependant pas faire oublier la nette sélectivité rencontrée dans la séparation d'isomères de position, comme le montre la séparation du méta et du paracrésol à 150°C, pratiquement impossible à obtenir sur une phase liquide apolaire.

La figure 2 montre la variation, avec le nombre d'atomes de carbone, de l'enthalpie différentielle d'adsorption sur cette surface des polyméthyl-

phénols et des hydrocarbures saturés normaux. Cette variation est linéaire. Ceci explique pourquoi le logarithme du facteur de capacité de la colonne k', varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone dans ces deux familles. L'enthalpie d'adsorption des hydrocarbures saturés, est inférieure à celle des phénols ayant un même nombre d'atomes lourds (atomes de carbone et d'oxygène). Toutefois l'enthalpie d'adsorption des phénols est elle-même d'environ 1 kcal/mole inférieure à celle des hydrocarbures aromatiques de même squelette dans lesquels le groupe phénolique est remplacé par un groupe méthyle. La surface est donc plus spécifique vis-à-vis des groupes méthyles que vis-à-vis des groupes hydroxyles, ce qui explique aussi la symétrie des pics obtenus.

On a pu séparer sur cette même phase de nombreux composés polaires, en particulier des alcools terpéniques, des éthers méthyliques d'acides gras lourds, l'aniline, etc. De même on a pu séparer rapidement les trois isomères du xylène, le phénanthrène et l'anthracène, toutes séparations difficiles par chromatographie gaz-liquide.

Ces résultats illustrent bien les possibilités de cette méthode, capable de fournir rapidement un grand nombre d'adsorbants dont les propriétés doivent maintenant faire l'objet d'investigations plus poussées et qui devrait permettre un prochain et rapide développement de la chromatographie gaz-solide.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) C. Vidal-Madjar et G. Guiochon, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
(2) A. V. Kiselev, *Gas Chromatography*, 1964, A. Goldup ed., The Institute of Petroleum, Londres, 1965, p. 238.
(3) *Thermatrex Index*, Preston, Evanston (Ill.), 1965.
(4) C. Vidal-Madjar et G. Guiochon, *Separation Science*, 2, 1967, p. 155.
(5) F. H. Moser et A. L. Thomas, *Phthalocyanin Compounds*, Reinhold, New-York, 1963.
(6) C. Landault et G. Guiochon, *Analytical Chemistry*, 39, 1967, p. 713.

(Laboratoire du Professeur L. Jacqué, École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des carbonates complexes des lanthanides par résine échangeuse d'ions.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'échange des lanthanides, introduits sous forme de nitrate, entre une résine anionique « Dowex 1-X 8 » sous forme de carbonate et des solutions de carbonate de potassium en concentration variable met en évidence une seule espèce ionique dans les conditions utilisées $[Ln(CO_3)_4]^{5-}$.

Certains auteurs [(1), (2)] ont mis en évidence qualitativement, par passage sur résine échangeuse d'ions, le caractère anionique des ions complexes que forment les lanthanides en présence de carbonate alcalin et ont essayé de séparer le thorium et l'uranium du groupe des lanthanides dans ce milieu. Par une méthode analogue à celle que nous avons utilisée antérieurement dans le cas du scandium (3), nous avons entrepris l'étude systématique de la structure de ces ions complexes pour tous les lanthanides.

Si, en présence d'ions $CO_3^{=}$, les ions Ln^{3+} forment un ion complexe du type $[Ln(CO_3)_n]^{x-}$, la réaction d'échange entre la résine et la solution est représentée par l'équilibre suivant :



$$(1)\qquad 2([Ln(CO_3)_n]^{x-})_S + x(CO_3^{=})_R \rightleftharpoons 2([Ln(CO_3)_n]^{x-})_R + x(CO_3^{=})_S,$$

où les indices R et S symbolisent les phases résine et solution.

Le coefficient de distribution est défini par

$$K_D = \frac{[Ln]_R}{[Ln]_S}$$

quelle que soit la forme sous laquelle se trouve l'élément lanthanidique, $[Ln]_R$ représentant sa concentration dans 1 g de résine et $[Ln]_S$ dans 1 ml de solution. En présence d'un grand excès de carbonate, la formation de l'ion complexe est quantitative, d'où $[Ln] \neq [[Ln(CO_3)_n]^{x-}]$ dans les deux phases. La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1) s'écrit alors

$$K = K_D^2 \frac{[CO_3^{=}]_S^x}{[CO_3^{=}]_R^x}.$$

En solution relativement diluée et à force ionique la plus faible possible, on peut considérer que

$$[CO_3^{=}]_R = \text{Cte}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d(\log K_D)}{d(\log[CO_3^{=}]_S} = -\frac{x}{2}.$$

Si le complexe existant en solution est unique, $\log K_D = f(\log[CO_3^{=}]_S)$ est une droite dont la pente permet d'évaluer la charge x de ce complexe et, par conséquent, d'en déduire sa formule.

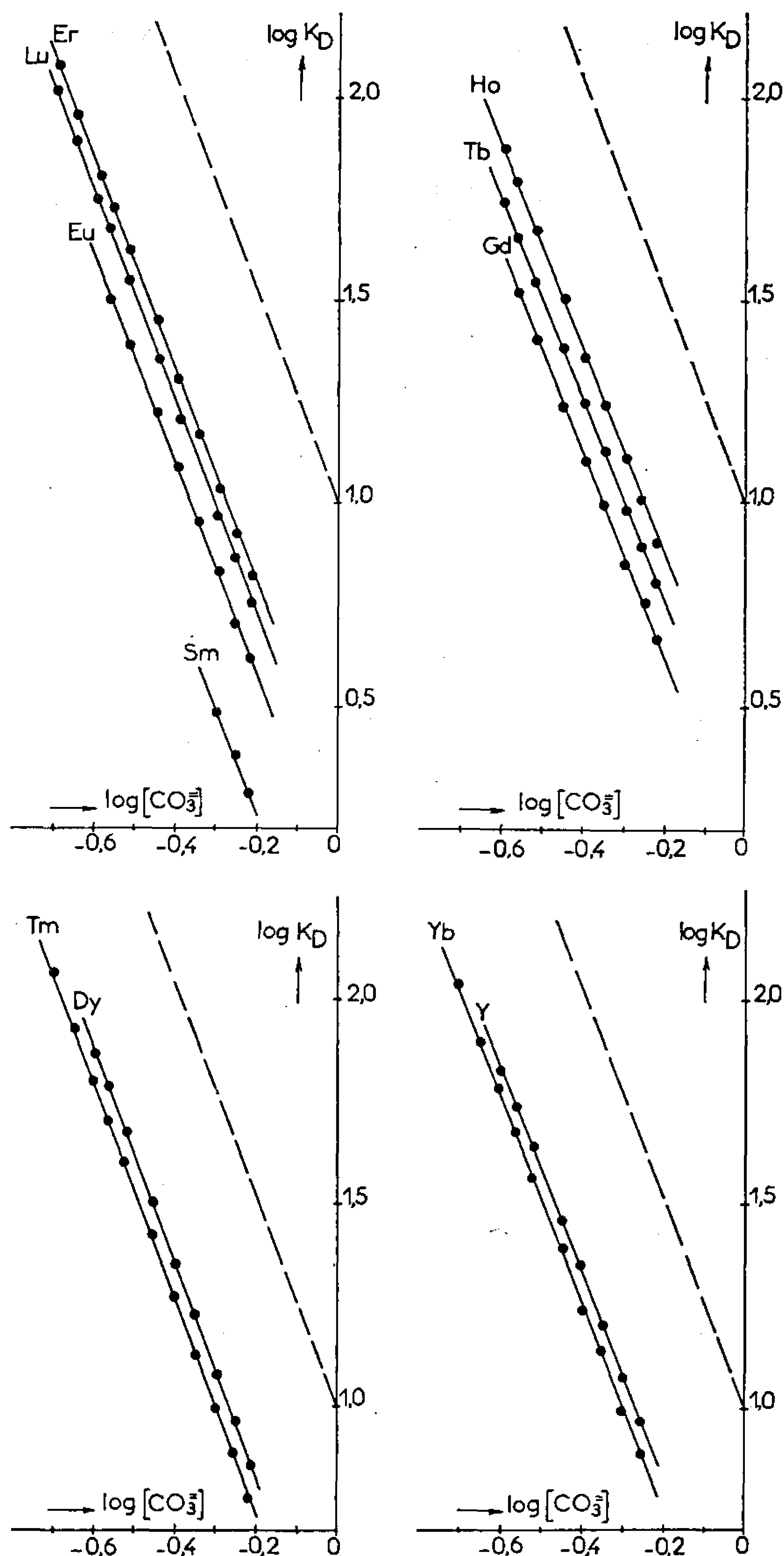


Fig. 1.

Mode opératoire. — La résine utilisée est de type « Dowex 1-X 8 » (50-100 mesh) sous forme de carbonate; 2 g de résine sèche sont introduits dans 50 ml d'une solution contenant K_2CO_3 en concentration variable et $Ln(NO_3)_3$ à la concentration constante 3.10^{-3} M. Le domaine de concentration de K_2CO_3 est choisi de telle façon que les ions $CO_3^=$ soient en excès par rapport au complexe formé, dans ces conditions :



— $[Ln] \neq [[Ln(CO_3)_n]^{x-}]$;

— $[CO_3^{=}]_S$ à l'équilibre $\neq [CO_3^{=}]_S$ à l'origine;

— Le complexe $K[Ln(CO_3)_2]$ très peu soluble (4) ne peut précipiter.

La solubilité du dicarbonate complexe diminuant fortement du lutétium au lanthane, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures dans le cas de Nd, Pr et La, la quantité de carbonate de potassium nécessaire pour redissoudre le précipité formé étant beaucoup trop grande. Après 12 h d'agitation à 20°C, la solution est filtrée et le lanthanide dosé sur les 2 g de résine de la façon suivante :

On ajoute le minimum d'acide dilué pour éluer Ln^{3+} de la résine, puis on sépare la résine par filtration. Les ions Ln^{3+} sont dosés par complexo-

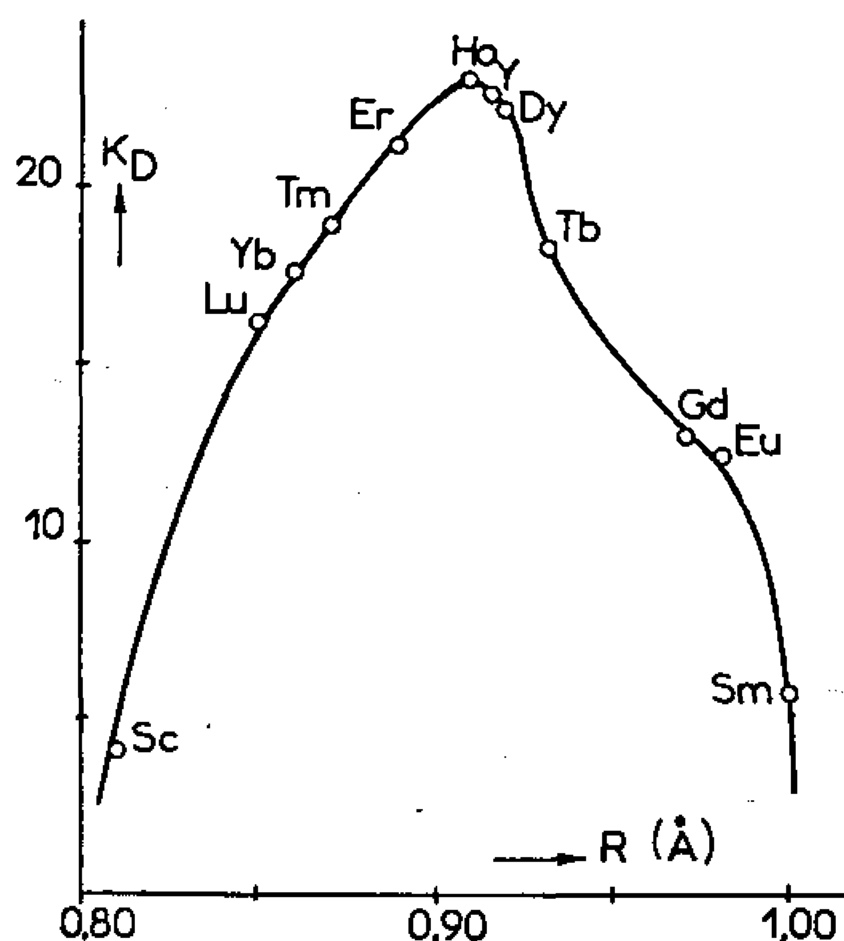


Fig. 2.

métrie avec l'E. D. T. A. 5.10^{-3} M en milieu tampon acétique à pH 5,5 et en présence de xylénol orange. (Notons que le dosage des ions Ln^{3+} à partir de la solution de carbonate de potassium est perturbé de façon sensible par le trop grand excès d'ions étrangers lorsque la concentration en K_2CO_3 augmente, c'est pourquoi nous avons toujours dosé les ions Ln^{3+} élués.)

Les droites obtenues (*fig.* 1, pente théorique — 2,5 en traits discontinus) conduisent à $x = 5$ et montrent qu'il n'existe en solution, dans nos conditions opératoires, qu'une seule espèce ionique du type $[Ln(CO_3)_4]^{5-}$ ainsi que nous l'avons montré antérieurement par d'autres méthodes [(4), (5)] et contrairement aux résultats obtenus par d'autres auteurs [(6), (7)], dans des conditions différentes, pour quelques éléments légers.

La figure 2 représente, pour $[K_2CO_3] = 0,4$ M par exemple, la variation de K_D en fonction du rayon ionique R des ions Ln^{3+}. Nous observons un maximum pour l'holmium et nous constatons que l'yttrium se comporte comme un lanthanide intermédiaire entre Ho et Dy ainsi que nous l'avions remarqué antérieurement pour d'autres propriétés de cet élément [(4), (5)].

Notons que la différence entre les valeurs de K_D pour le scandium et les éléments légers d'une part, pour les éléments lourds et l'yttrium, d'autre part, pourrait être exploitée à des fins analytiques.

(*) Séance du 26 juin 1967.
(1) T. Taketatsu, *Talanta*, 10, 1963, p. 1077.
(2) T. Taketatsu, *Anal. Chim. Acta*, 32, 1965, p. 40.
(3) F. Fromage, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2052.
(4) J. Faucherre, F. Fromage et R. Gobron, *Revue de Chimie minérale*, 3, 1966, p. 953.
(5) F. Fromage et A. Morgant, *Bull. chim. Fr.*, 7, 1967, p. 157.
(6) H. S. Sherry et J. A. Marinsky, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 957.
(7) H. S. Sherry et J. A. Marinsky, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 330.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.)

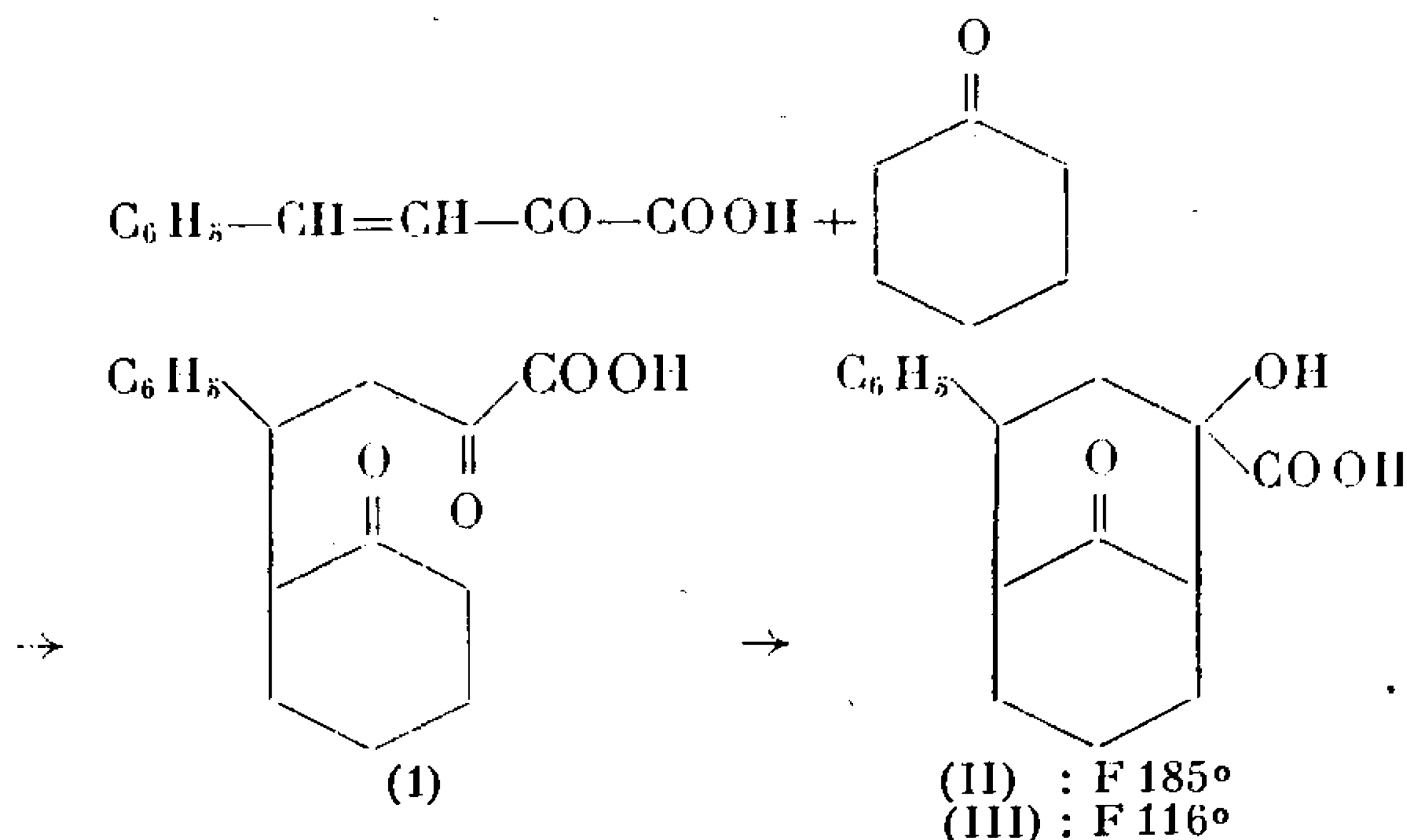
CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits issus de la condensation de l'acide benzylidènepyruvique avec la cyclohexanone : configuration et conformation des composés d'addition.* Note (*) de M. **Louis Jung**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La condensation de l'acide benzylidènepyruvique *trans* avec la cyclohexanone, en milieu alcalin minéral, conduit à des dérivés du bicyclo-(3.3.1) nonane, résultant d'une addition de Michaël et d'une cyclisation intramoléculaire, et à la dibenzylidène-1.3 cyclohexanone-2 formée selon une double réaction de Michaël suivie d'une dégradation. La stéréochimie des composés obtenus a été défInie.

Après une étude générale sur la réactivité, en milieu alcalin, de l'acide benzylidènepyruvique *trans* vis-à-vis des cétones [(1), (2)], nous avons approfondi celle de cet acide α-céto β-éthylénique avec la cyclohexanone.

La cétone cyclique, en milieu alcalin, donne naissance à deux carbanions symétriquement disposés en α du carbonyle; deux types de réactions ont été observés.

Selon le schéma usuel de la réaction de Michaël, un carbanion s'additionne au niveau de la double liaison du composé carbonylé α, β-insaturé. L'acide α, ε-dicétonique (I) subit une cyclisation intramoléculaire par l'intermédiaire du deuxième carbanion qui réagit sur le carbonyle en α du groupement carboxylique. Deux isomères de l'acide phényl-2 céto-9 hydroxy-4 carboxy-4 bicyclo-(3.3.1) nonane (II) et (III) ont pu être isolés.

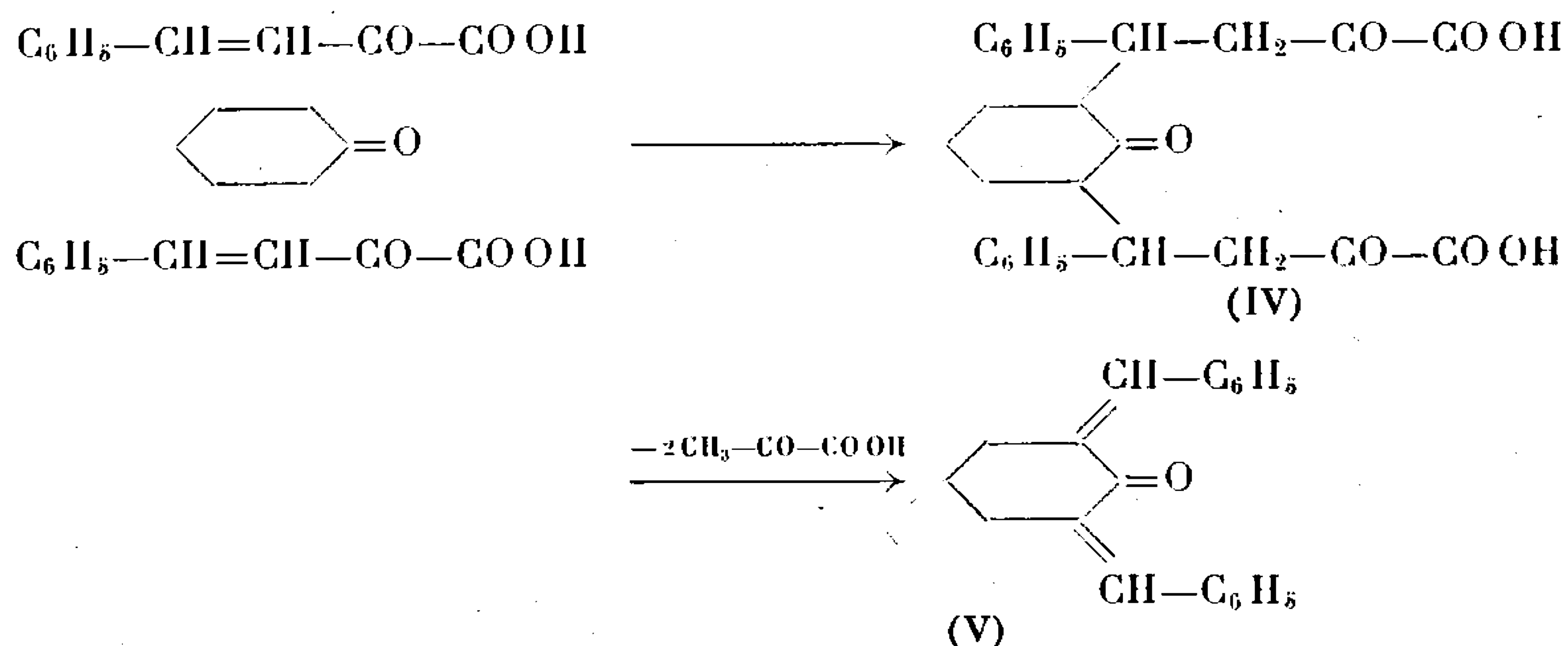


Un deuxième type de réaction peut être envisagé. Chacun des deux carbanions fournis par la cyclohexanone réagit sur la double liaison d'une molécule d'acide benzylidènepyruvique.

Le diacide formé (IV) est fragile en milieu alcalin; il subit une dégradation selon une réaction inverse de la réaction de Michaël avec libération d'acide pyruvique et production de dibenzylidène-1.3 cyclohexanone-2 (V).

Le mode opératoire de la condensation est le suivant : 21,4 g (0,1 mole) de sel de potassium de l'acide benzylidènepyruvique et 9,8 g (0,1 mole)

de cyclohexanone sont dissous dans 200 ml d'eau. On ajoute 18 g de solution de KOH à 33 % en évitant tout échauffement du milieu réactionnel; ce dernier est mis en chambre froide à 2° durant 8 jours.



La solution alcaline est ensuite acidifiée par HCl 3 N et épuisée par l'éther :

— Les corps acides sont extraits de la phase éthérée par une solution de bicarbonate de potassium à 10 %. La solution aqueuse est acidifiée et à nouveau épuisée par l'éther. Après 48 h on observe au sein de la phase organique un précipité de 13,1 g de corps acide (II) qu'on isole par filtration. Le filtrat éthéré évaporé se concrétise au bout de 6 jours en une masse cristalline qui est insoluble dans l'éther et qui est isolée par filtration; on recueille 3,9 g d'un mélange d'acides (II) et (III). La même opération après 8 jours permet d'obtenir 2,25 g d'acide (III).

— L'éther, après le premier épuisement au bicarbonate de potassium, est évaporé dans une capsule. Le résidu est rescristallisé dans l'éthanol; il correspond à la cétone éthylénique (V) précédemment décrite [(3), (4)].

Rendements : 52,5 % en acide (II); 15,8 % en acide (III) et 18,6 % en corps neutre (V).

La structure des acides (II) et (III) est en accord avec l'analyse élémentaire et le dosage acidimétrique.

Acide (II) séché à 100° : F 185°; analyse pour $C_{16}H_{18}O_4$: calculé %, C 70,05; H 6,61; trouvé %, C 69,95; H 6,57; poids moléculaire déterminé par acidimétrie 274, théorie 274.

Acide (III) séché à 90° : F 116°; analyse pour $C_{16}H_{18}O_4$: calculé %, C 70,05; H 6,61; trouvé %, C 70,00; H 6,71; poids moléculaire déterminé par acidimétrie 274, théorie 274.

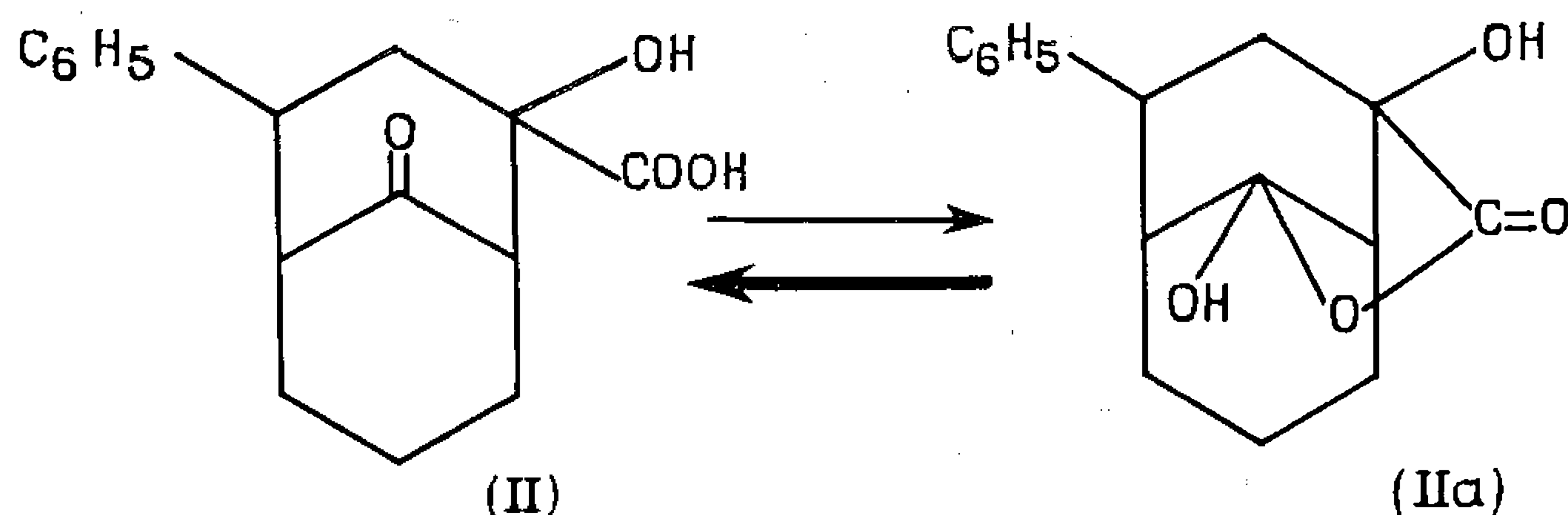
Les deux acides sont solubles dans une solution de bicarbonate de potassium à 10 %. Cette solution aqueuse du sel organique ne réduit pas la solution de $KMnO_4$ à 2 %, ce qui est en accord avec l'absence de double liaison éthylénique dans la molécule.

En solution éthanolique, les acides (II) et (III) ne donnent pas de coloration avec le chlorure ferrique; le groupement énolisable

—CH_2—CO—COOH a été engagé lors de la réaction de cétolisation intramoléculaire.

La configuration et la conformation des deux acides dérivés du bicyclo-(3.3.1) nonane ont pu être précisées par spectrographie infrarouge et de R. M. N.

Le spectre infrarouge (KBr) de l'acide (II) montre une bande à 3 370cm^{-1} due à l'hydroxyle alcoolique, une double bande à 1700 et 1705 cm^{-1} attribuée aux carbonyles cétonique et carboxylique; la bande située à 1045 cm^{-1} permet de préciser la position équatoriale de l'hydroxyle [(5) à (8)]. Une bande peu intense de γ-lactone à 1770 cm^{-1} montre que l'acide F 185° semble exister sous la forme d'un mélange d'acide (II) et de son dérivé hydroxylactonique (II *a*), fait déjà observé avec d'autres acides γ-cétoniques [(9) à (12)]. Ce dernier résultat confirme la position axiale du carboxyle et la position équatoriale de l'hydroxyle alcoolique.



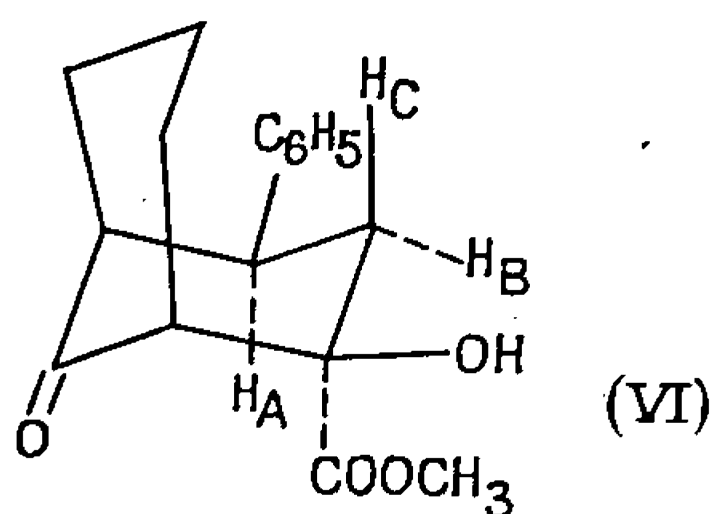
Le spectre infrarouge (KBr) de l'acide (III) est voisin de celui de l'acide (II) : hydroxyle alcoolique à 3 370 cm^{-1}, carbonyles cétonique et carboxylique à 1720 et 1705 cm^{-1}. La position équatoriale de l'hydroxyle est vérifiée par la présence d'une bande à 1042 cm^{-1}.

L'ester méthylique (VI), F 122° est préparé par action d'une solution éthérée de diazométhane sur une suspension de l'acide (II) dans le chlorure de méthylène. L'ester (VII), F 100° est obtenu, dans les mêmes conditions, à partir de l'acide (III).

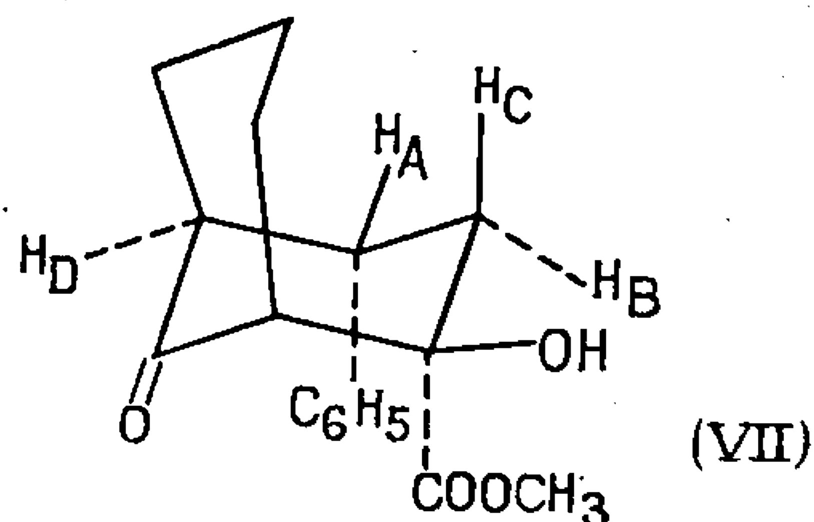
Le spectre de R. M. N. de chaque ester, dissous dans le $CDCl_3$, a été mesuré à 60 MHz, le tétraméthylsilane étant pris comme référence.

Celui de l'ester (VI), outre les signaux caractéristiques de différents groupes de protons, montre en particulier un doublet élargi à 3,08.10^{-6} qui s'analyse avec les constantes de couplage $J_{BC} = 13,5$ c/s et $J_{BA} = 1$ à 2 c/s et qui est attribué à H_B, un quartet à 3,60.10^{-6} avec $J_{CA} \simeq 9$ c/s et $J_{CB} = 13,5$ c/s dû à H_C. Le proton H_A se manifeste à 3,45.10^{-6} sous forme d'un quartet dont une séquence de deux bandes se recouvre avec une bande due à H_C. La constante de couplage $J_{AC} \simeq 9$ c/s montre que les hydrogènes vicinaux H_A et H_C forment entre eux un angle voisin de 180°, c'est-à-dire

qu'ils sont tous les deux en position axiale; le groupement phényle est donc en position équatoriale.



(VI)



(VII)

Le spectre de R. M. N. de l'ester (VII) présente en plus des signaux caractéristiques, un doublet élargi (1 H) à $2{,}90.10^{-6}$ avec $J_{BC} = 14$ c/s, J_{BA} ou $J_{CA} \simeq 2$ c/s attribuable soit à H_B, soit à H_C, un sextuplet (1 H) centré à $3{,}48.10^{-6}$ avec en plus $J_{AD} \simeq 6$ c/s et dû à H_A. Le proton H_B ou H_C, non encore décrit, semble être localisé à $2{,}37.10^{-6}$, sous forme d'un doublet élargi, avec J_{BA} ou $J_{CA} \simeq 2$ c/s et $J_{BC} = 14$ c/s. Les constantes de couplage J_{BA} et J_{CA} étant d'environ 2 c/s, l'hydrogène H_A se trouve en position équatoriale et forme à peu près le même angle avec l'hydrogène vicinal équatorial H_B et avec l'autre hydrogène vicinal axial H_C; le groupement phényle se trouve donc en position axiale.

L'acide (II) est caractérisé par une position équatoriale du groupement phényle et de l'hydroxyle alcoolique, tandis que son isomère (III) présente un groupement phényle en position axiale et un hydroxyle alcoolique équatorial.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) L. JUNG et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 711.
(2) L. JUNG, *Thèse Doct. Sciences*, Strasbourg, 1964.
(3) D. VORLANDER et K. HOBOHM, *Ber.*, 29, 1896, p. 1840.
(4) O. WALLACH, *Chem. Zbl.*, 1908, p. 639.
(5) W. HÜCKEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1.
(6) R. A. PICKERING et C. C. PRICE, *J. amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4931.
(7) G. CHIURDOGLU, A. CARDON et W. MASSCHELEIN, *Bull. Soc. Chim. belges*, 68, 1959, p. 388.
(8) G. CHIURDOGLU et W. MASSCHELEIN, *Bull. Soc. Chim. belges*, 68, 1959, p. 484.
(9) P. KEHAYOFF et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1590.
(10) C. ARMENGAUD, C. G. WERMUTH et J. SCHREIBER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2181.
(11) C. ARMENGAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3696.
(12) C. ARMENGAUD, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1961.

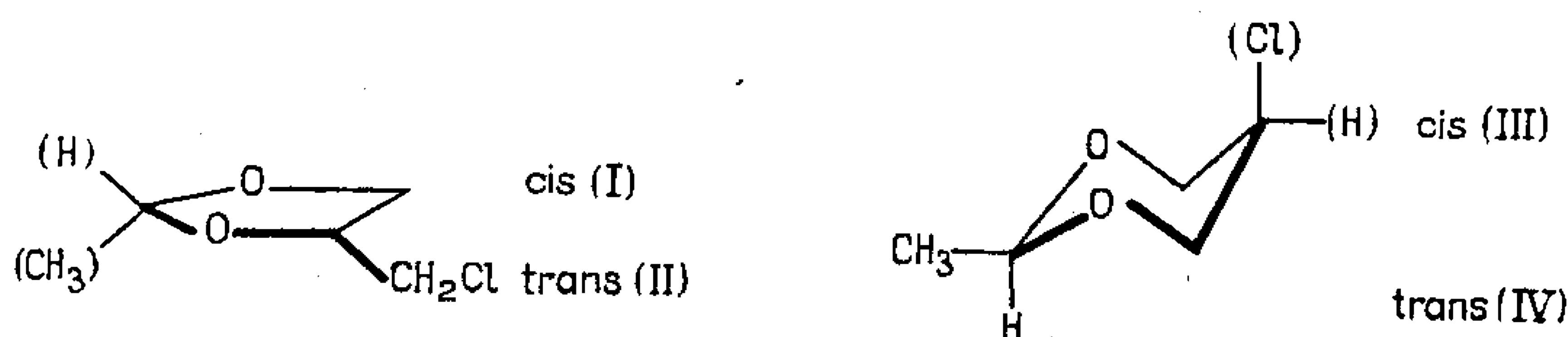
(Laboratoire de Pharmacie Chimique,
Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
2, *rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétals cycliques insaturés dérivés de la glycérine.* Note (*) de MM. **Jacques Gelas** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les déchlorhydratations des *cis* et *trans* chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 conduisent à un acétal méthylénique, tandis que celles effectuées sur les isomères dioxanniques conduisent à un *m*-dioxène.

La préparation des acétals vinyliques dérivés de la glycérine et celle de leurs homologues crotoniques a été reprise. Des précisions sont apportées sur la structure de ces acétals dont la liaison est extracyclique.

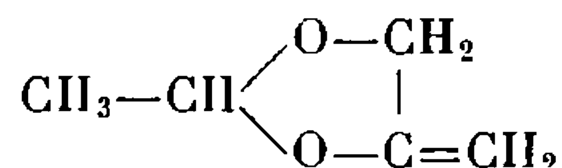
A. Déchlorhydratation des chloroacétals. — Dans une Note précédente ([1]), nous avons traité de la préparation des *cis* et *trans* chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3, ainsi que celle des *cis* et *trans* chloro-5 méthyl-2 dioxannes-1.3 :



Des tentatives en vue de passer des dérivés chlorés aux dérivés hydroxylés sous l'action d'une base se sont révélées infructueuses, les quatre isomères résistant à l'action des solutions concentrées de soude même à chaud.

Si, au lieu de faire appel aux liqueurs sodiques, on chauffe les dioxolannes chlorés (I) et (II) sur de la potasse en poudre, leur déchlorhydratation a lieu facilement.

H. O. L. Fisher et coll. ([2]) ont, les premiers, préparé ainsi le méthylène-4 méthyl-2 dioxolanne-1.3 :

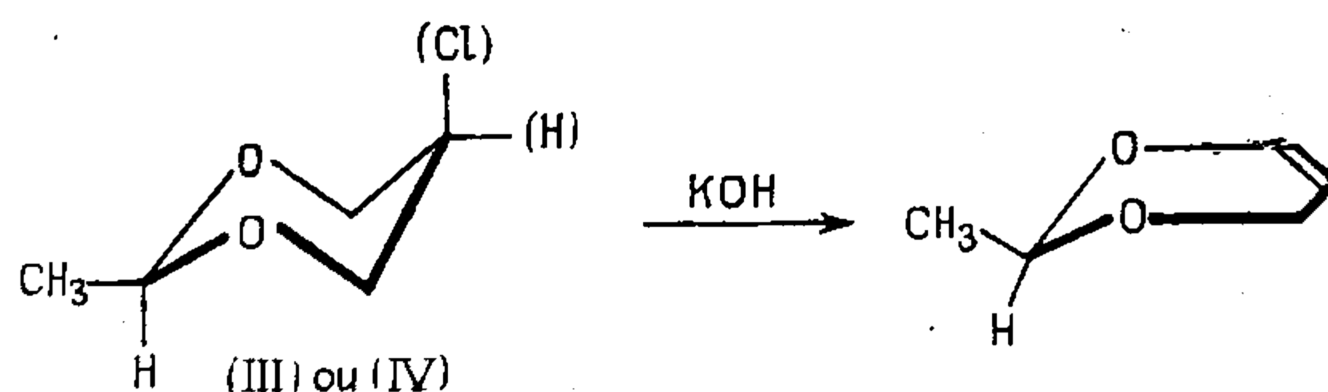


Ils l'ont vraisemblablement, d'ailleurs, obtenu impur.

Nous avons pu vérifier que cette substance ($É_{730}$ 95°; d_4^{22} 0,975; n_D^{22} 1,4222) se forme aussi bien à partir de (I) qu'à partir de (II) et nous en avons vérifié la structure par spectroscopie infrarouge et de R. M. N. Nous n'avons pas décelé de transposition donnant naissance au diméthyl-2.4 dioxolène-1.3.

La déchlorhydratation sur potasse de (III) et (IV) est également réalisable. Mais on observe une différence notable de réactivité entre les deux isomères : la déchlorhydratation du dérivé *trans* (IV) s'effectue avec une

vitesse et un rendement comparables à ceux auxquels donnent lieu les traitements de (I) et (II), le dérivé *cis* (III) par contre ne consent à réagir que très partiellement et après un long chauffage à reflux.



Le composé obtenu (É$_{730}$ 99°; d_4^{22} 0,868; n_D 1,4521), le même quel que soit l'isomère mis en œuvre, semble s'oxyder à l'air assez rapidement; en effet sa composition évolue, sa teneur en oxygène allant croissant avec le temps :

Analyse :

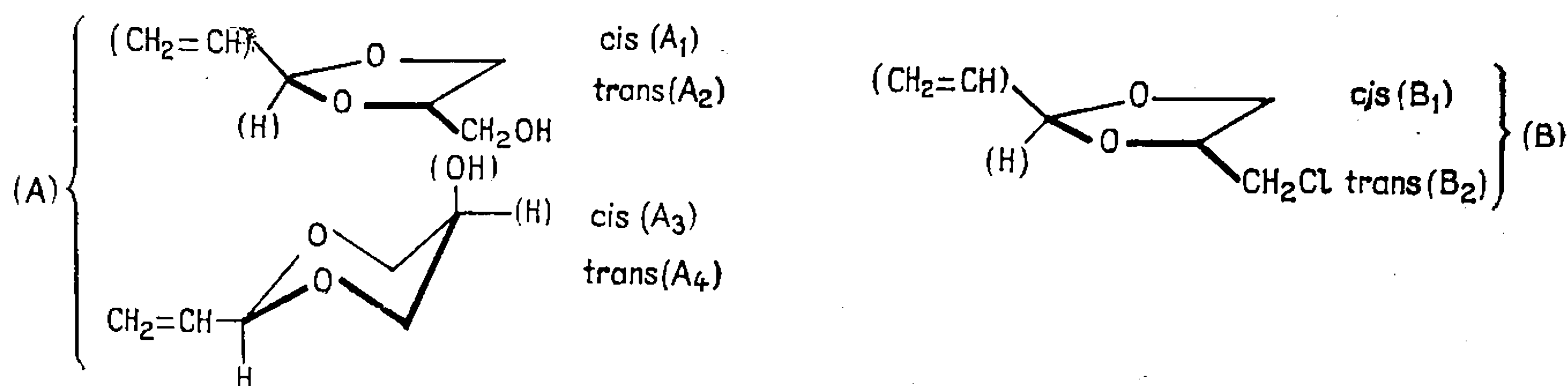
	C %.	H %.	O %.	
Trouvé	59,68	7,86	32,54	(fraîchement rectifié)
	59,23	7,83	35,75	(après 15 jours de stockage)
Calculé pour $C_5H_8O_2$.	60,00	8,00	32,00	

Fort peu de dioxènes-1.3 sont décrits dans la littérature. La structure du méthyl-2 dioxène-1.3 est confirmée par spectroscopie infrarouge et de R. M. N.

B. Préparation d'acétals vinyliques et crotoniques. — 1° *Acétals vinyliques.* — Nef ([3]), puis Hibbert et coll. ([4]) furent les premiers à faire réagir l'acroléine sur le glycérol ou sur l'α-monochlorhydrine du glycérol.

Selon Hibbert, les acétals du type dioxanne ne se forment pas ou, s'ils se forment, ils ne subsistent pas. R. F. Fisher ([5]) prétend cependant en avoir préparé; mais il n'en n'apporte aucune preuve décisive et n'a pas décelé, en tous cas, les formes *cis* et *trans* possibles.

Reprenant, d'une part la synthèse des acétals hydroxylés (acroléine sur glycérol), d'autre part celle des acétals chlorés à cinq maillons (acroléine sur α-monochlorhydrine du glycérol), nous avons obtenu deux mélanges (A) et (B) constitués, pour le premier de quatre substances distinctes, pour le second de deux seules substances. Nous les formulons comme suit :



Nous avons pu par C. P. V. préparative (phase stationnaire Carbowax 20 M), obtenir des échantillons de pureté convenable de chacun des isomères composant le mélange (A) :

	$É_{12}$ (°C).	n_D^{23}.	d_4^{23}.
(A_1)...........	100-101	1,4578	1,133
(A_2)...........	102-103	1,4600	1,130
(A_3)...........	90- 91	1,4682	1,152
(A_4)...........	109-110	1,4625	1,142

Les spectres infrarouge et de R. M. N. de ces isomères sont conformes à ce qu'on peut attendre pour de telles structures.

Nous avons pu de même isoler des échantillons de pureté convenable des deux isomères composant le mélange (B) :

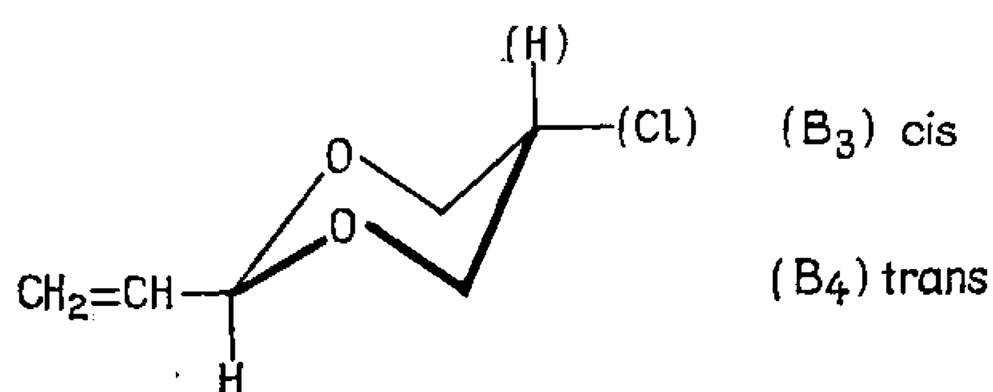
	$É_{12}$ (°C).	n_D^{23}.
(B_1)..............	65-66	1,4562
(B_2)..............	67-68	1,4610

La complexité des spectres de R. M. N. ne permet pas d'attribuer la structure *cis* ou *trans* à l'un ou l'autre de ces dérivés.

Il est raisonnable d'admettre que l'isomère *cis* est celui qui possède la plus faible rétention en C. P. V., par analogie avec les homologues précédemment étudiés ([1]).

La chloration des hydroxyacétals (A_1) et (A_2) par le chlorure de thionyle en présence de pyridine anhydre, conduisant respectivement à (B_1) et (B_2), permet de vérifier cette affirmation.

Nous espérons pouvoir atteindre (B_3) et (B_4) :



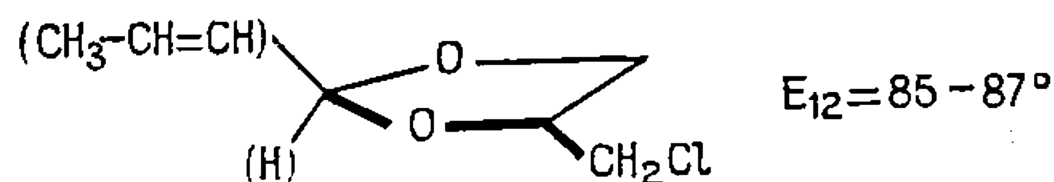
à partir de la monochlorhydrine symétrique du glycérol.

2° *Acétals crotoniques.* — Il semble que la seule référence dont la littérature fasse état concerne un Mémoire de Dupire ([6]). Il y est fait mention d'une synthèse donnant naissance à un liquide bouillant, sous 9 mm, à 240°C, température anormalement élevée pour des acétals cycliques en C_7.

Nous avons repris cette synthèse selon notre méthode habituelle et en avons retiré, au départ de crotonaldéhyde et de glycérol, un mélange de quatre substances, mélange bouillant, sous 12 mm, entre 105 et 115°.

Nous avons effectivement obtenu, au surplus, un produit ($É_{12}$ 240°), lequel ne peut être, très vraisemblablement, qu'un polymérisat de composés plus simples.

Nous avons pu déjà vérifier que la chloration de notre mélange au moyen du chlorure de thionyle donne naissance à quatre dérivés dont deux sont identifiables aux chloroacétals *cis* et *trans* à cinq maillons :



dont nous avons réussi la synthèse par action du crotonaldéhyde sur l'α-monochlorhydrine du glycérol.

L'étude de ces substances est en cours. Les spectres infrarouges des mélanges des hydroxy et chloroacétals confirment ces premiers résultats.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) J. Gelas et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1700.
(2) H. O. L. Fisher, E. Baer et L. Feldmann, *Chem. Ber.*, 63 B, 1930, p. 1732.
(3) J. U. Nef, *Ann.*, 335, 1904, p. 216.
(4) H. Hibbert et M. S. Whelen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3115.
(5) R. F. Fisher et C. W. Smith, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 319.
(6) A. Dupire, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 359.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès aux cétones α-alléniques et β-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Gaudemar** et **René Couffignal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action à —80°C du bromure d'allényl-magnésium sur le butyrate d'éthyle permet d'obtenir avec un rendement convenable un mélange des cétones $C_3H_7—CO—CH{=}C{=}CH_2$ et $C_3H_7—CO—CH_2—C{\equiv}CH$. L'étude des différents paramètres de cette réaction a été abordée. Un point peut être déjà précisé : contrairement à toute attente, il est nécessaire d'introduire l'ester dans le magnésien, alors que l'inverse aurait pu paraître, *a priori*, logique.

Il est bien connu que l'action des réactifs de Grignard sur les esters conduit généralement aux alcools tertiaires correspondants. L'arrêt au stade cétone a cependant été décrit, mais, à notre connaissance, aucune étude de ce genre ne semble avoir été entreprise en série propargylique.

Nous avons été ainsi amenés, au cours d'un travail d'ensemble sur la préparation des fonctions alléniques, à opposer le bromure d'allényl-magnésium au butyrate d'éthyle à basse température. La réaction menée dans les conditions les plus favorables et avec des quantités équimoléculaires de réactifs conduit à l'obtention de trois fractions :

— une certaine quantité d'ester récupéré;

— un mélange de cétones :

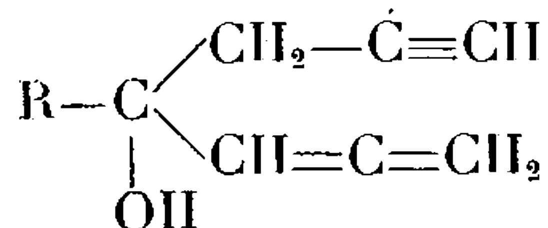


$$C_3H_7—CO—CH_2—C{\equiv}CH \quad \text{et} \quad C_3H_7—CO—CH{=}C{=}CH_2;$$

— un mélange d'alcools tertiaires :



Dans notre cas, le propylbiallénylcarbinol ne semble pas devoir être envisagé pour deux raisons : d'une part, le magnésien du bromure de propargyle opposé à la propylpropargylcétone ne semble pas devoir, *a priori*, conduire à l'alcool en question; d'autre part, il a été démontré (¹) que l'action de ce même métallique sur les cétones α-alléniques conduit toujours à l'alcool tertiaire mixte



L'obtention de la cétone allénique est tout à fait inattendue car, opposé à l'acétone ordinaire à basse température, le bromure d'allényl-magnésium ne conduit jamais à un alcool allénique. On en déduit donc que l'attaque de la fonction ester par un réactif de Grignard doit être fort différente de celle de la fonction cétone.

Nous avons étudié certains paramètres de cette réaction afin d'en tirer une méthode de synthèse des cétones alléniques.

Contrairement à toute attente, le fait d'introduire le magnésien dans un excès d'ester (sens inverse) abaisse quelque peu la proportion en cétones. La réaction effectuée dans le sens direct fournit de meilleurs résultats; ce fait avait été déjà signalé dans des travaux similaires [(2), (3)].

Une certaine quantité d'ester est toujours récupérée lorsque le rapport ester/magnésien est égal à 1. Par contre, un excès de métallique permet d'utiliser tout le butyrate d'éthyle : le rendement en cétones passe alors à 61 % par rapport à l'ester mis en jeu. Des travaux parallèles avaient déjà mis l'accent sur l'intérêt que peut présenter l'emploi d'un excès de magnésien [(2) à (5)].

Dans ce premier travail, nous n'avons pas vérifié la formation éventuelle d'un ion carbéniate-énolate comme l'indique Y. Maroni-Barnaud et J. E. Dubois à propos de l'action des magnésiens ramifiés sur le propionate et le butyrate d'éthyle (3).

La diminution de la température augmente, dans une certaine mesure, la proportion de cétones dans le mélange. Cependant, un trop grand abaissement affecte le rendement global et la température optimale se situe, dans le cas étudié, vers —80°C.

Plusieurs essais conduits pendant des temps réactionnels variables permettent de constater que les meilleurs résultats sont obtenus au bout d'une demi-heure (pour des expériences portant sur 1/4 de mole). Lorsqu'on augmente ce facteur temps, le rendement en cétones n'est pas sensiblement diminué, mais la proportion d'alcools tertiaires augmente.

Il est possible, à partir du mélange de cétones, d'isoler l'isomère β-acétylénique en suivant la technique de J. Le Gras (6). Il est également facile d'atteindre la cétone α-allénique par la méthode suivante : isomérisation en allénique de l'acétylénique présent dans le mélange par migration prototropique au sein du diméthylsulfoxyde pur suivant une méthode décrite par l'un de nous (7), puis précipitation de l'acétylénique restant par une solution de nitrate d'argent. La propylallénylcétone ainsi obtenue présente les caractéristiques suivantes :

É.	n.	d.	Infrarouge (cm^{-1}). $\nu(\rangle C=O)$.	$\nu_a(\rangle C=C=C\langle)$.	γ(—CH=).	τ(=CH)·[2]
$É_{13}$ 51,5-52°,5	n_D^{22} 1,4681	d_4^{22} 0,8805	1682	1959,1934	870	844
$É_{10}$ 52-53° (*)	n_D^{20} 1,4625	d_4^{20} 0,8813	1684	1965,1943	878	852

(*) Litt. (8), (9).

On peut donc se demander si la présence de cette cétone allénique dans les produits de la réaction magnésienne est due à une rétention de structure

au moment de l'attaque de l'ester par le bromure d'allényl-magnésien, ou bien à une migration prototropique au sein du milieu une fois la cétone β-acétylénique formée. La réponse à cette question nous sera fournie par la généralisation aux homologues du bromure de propargyle.

Quoi qu'il en soit, la condensation des magnésiens propargyliques sur les esters à basse température paraît être une voie d'accès commode aux cétones α-alléniques et aux cétones β-acétyléniques. Nos recherches se poursuivent dans ce sens.

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) M. Bertrand et J. Le Gras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2136.
(2) D. Ivanoff et A. Spassof, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1935, p. 816.
(3) Y. Maroni-Barnaud et J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 928.
(4) N. Boccara et P. Maitte, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3427.
(5) C. Lumbroso et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 315.
(6) J. Le Gras, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1460.
(7) S. Queroix-Travers et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 355.
(8) M. Bertrand, *Thèse de Doctorat*, Marseille, 1959.
(9) J. Chouteau, G. Davidovics, M. Bertrand, J. Le Gras, J. Figarella et M. Santelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2562.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique et mécanisme de l'addition acidocatalysée de l'acide acétique sur le cyclohexène.* Note (*) de MM. **Robert Corriu** et **Jacques Guenzet**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude cinétique de la réaction d'addition de l'acide acétique sur le cyclohexène, acidocatalysée par les acides $HClO_4$, H_2SO_4, $HSO_3—CH_3$ et $HSO_3—C_6H_4—CH_3(p)$ permet de proposer un mécanisme. Nous avons vérifié ce mécanisme par l'étude des effets de sels, et nous avons montré différents effets qui interviennent au niveau de l'équilibre de protonation de l'acide acétique.

Dans un précédent travail [1], il a été montré que les anhydrides mixtes préparés à l'état pur par action du cétène sur les acides protoniques tels que acide méthane-sulfonique, acide trifluoroacétique et acide carboxyméthane-sulfonique, étaient des agents d'acétylation. La réaction de ces anhydrides mixtes avec le cyclohexène, conduit à l'acétyl-1 cyclohexène en même temps qu'à de l'acétate de cyclohexyle, quel que soit le mode opératoire. Par ailleurs [2], nous avons également observé que les solutions d'acides protoniques dans un chlorure d'acide (CH_3COCl ou C_6H_5COCl) réagissent sur le cyclohexène en donnant, conjointement à la cétone α, β-éthylénique attendue, des quantités importantes d'ester de cyclohexyle.

Dans le but d'examiner si cet ester de cyclohexyle est formé par réaction de l'espèce acétylante sur le cyclohexène ou bien par addition directe de l'acide acétique sur le cyclohexène, il nous est apparu intéressant d'étudier le mécanisme de l'addition acidocatalysée d'acides carboxyliques sur le cyclohexène.

Afin d'établir l'équation des vitesses relative à la réaction d'addition d'acide acétique au cyclohexène, catalysée par les acides $HClO_4$, H_2SO_4, HSO_3CH_3, $HSO_3C_6H_4CH_3(p)$, nous avons utilisé l'acide acétique comme solvant. En maintenant constante la concentration en acide protonique, il nous a été possible de mettre en évidence l'ordre 1 par rapport au cyclohexène $V = k_{exp}$ (cyclohexène). La constante de vitesse k_{exp} varie avec la concentration en acide protonique.

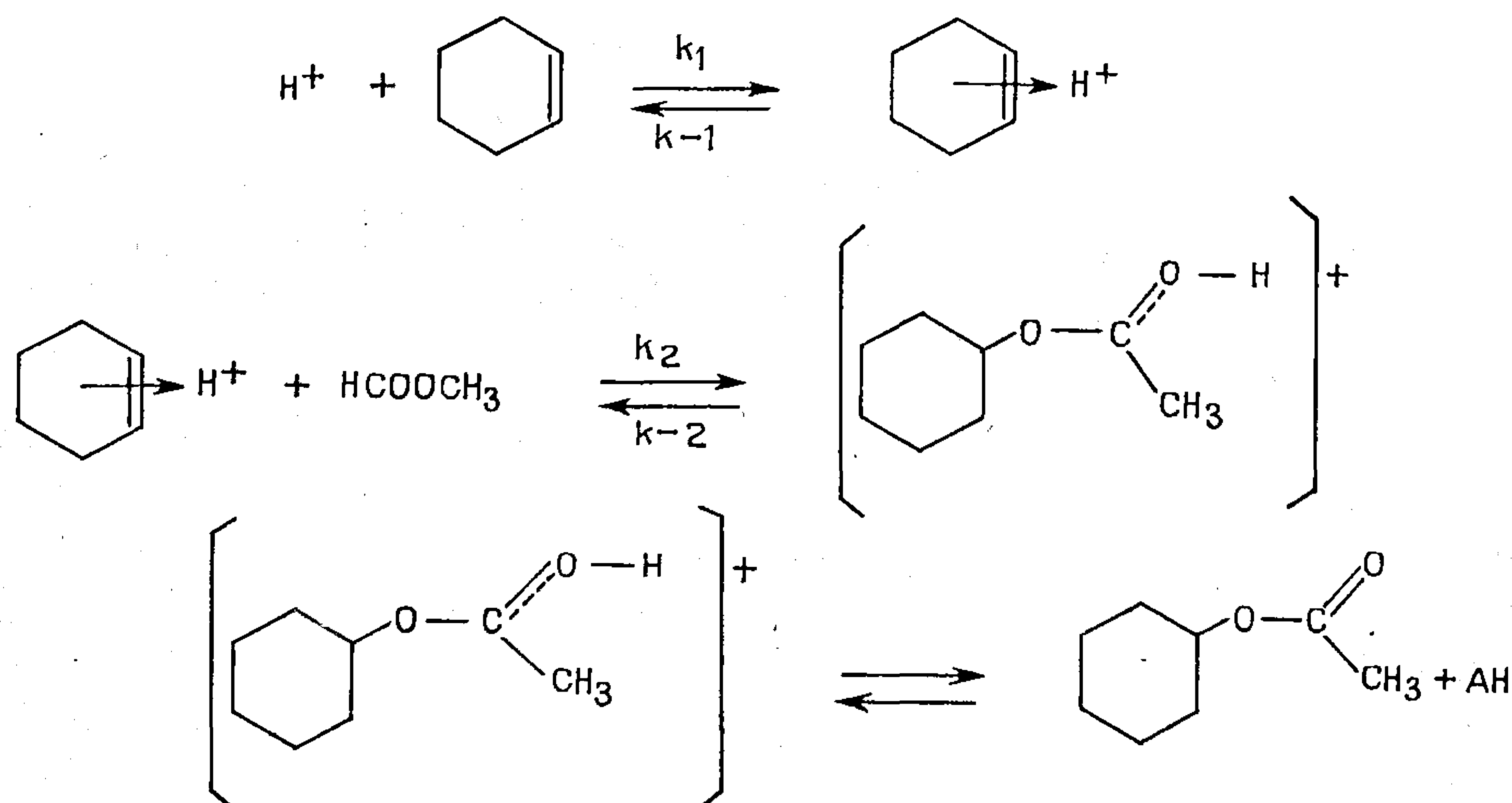
Nous avons déterminé quantitativement l'acidité du milieu par la fonction d'acidité de Hammett H_0 [3]. Cette fonction d'acidité H_0 a déjà été obtenue par plusieurs auteurs [(4) à (7)] dans le cas des mélanges $HCOOCH_3$, H_2SO_4 et $HCOOCH_3$, $HClO_4$. Nous l'avons déterminée expérimentalement pour le mélange $HCOOCH_3$, HSO_3CH_3 par voie spectrométrique. En portant $\log_{10} k_{exp}$ en fonction de $-H_0$, on obtient de bonnes corrélations linéaires, ce qui se traduit par

$$\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta \qquad (\text{avec } \alpha \simeq -1{,}30) \quad ({}^{16}).$$

L'équation des vitesses devient alors

$$V = k\,(h_0)^{-\alpha}\,(\text{cyclohexène}) \qquad \text{avec} \quad k = (0{,}20 \pm 0{,}01).10^{-9}\,s^{-1}.$$

En conséquence, nous proposerons le mécanisme suivant :



Nous avons vérifié que l'équilibre [9] est fortement déplacé vers la formation d'ester, dans les conditions utilisées. Ce mécanisme est en accord avec les résultats expérimentaux, en faisant la supposition que la protonation du cyclohexène est une étape rapide.

Afin de tester le mécanisme que nous avons proposé, nous avons étudié différents effets de sels et nous avons pu montrer qu'il s'agissait d'effets de sels secondaires jouant au niveau du pré-équilibre.

Si l'on introduit des sels ayant une base conjuguée plus forte que celle de l'acide catalyseur, tels que $NaCO_2CH_3$ $Mg(COOCH_3)_2$ et $LiSO_3C_6H_4CH_3(p)$, k_{exp} décroît en fonction de la concentration en sel ajouté comme le montre le tableau I. Ces bases conjuguées agissent sur le pré-équilibre, en diminuant l'activité protonique de la solution.

TABLEAU I.

$HClO_4$; $t = 45°,5$; $(HClO_4) = 0{,}111$ m/l.

k_{exp}.	$NaCO_2CH_3$ (m/l).	k_{exp}.	$Mg(CH_3CO_2)_2$ (m/l).	k_{exp}.	$LiSO_3C_6H_4CH_3(p)$ (m/l).
0,229.....	0	0,229.....	0	0,229.....	0
0,169.....	0,0180	0,17......	0,0103	0,144.....	0,0165
0,113.....	0,0359	0,117.....	0,0206	0,111.....	0,0330
0,074.....	0,0539	0,08......	0,0309	0,067.....	0,0495
0,040.....	0,0718	0,0528....	0,0413	0,029.....	0,066

Il intervient des effets spécifiques [([10]) à ([15])] lorsqu'on examine l'influence des sels $NaClO_4$, $LiClO_4$ et $N(Et)_4ClO_4$ en prenant comme catalyseur H_2SO_4 et HSO_3CH_3. Ces effets se traduisent par une augmentation de k_{exp} en fonction de la concentration en $NaClO_4$ et $LiClO_4$ (*voir* tableaux II et III), alors que k_{exp} reste constant dans le cas de $N(Et)_4ClO_4$.

TABLEAU II.

HSO_3CH_3; $t = 45°,5$; $(HSO_3CH_3) = 1,44$ m/l.

k_{exp}.	$LiClO_4$ (m/l).	k_{exp}.	$NaClO_4$ (m/l).	k_{exp}.	$N(Et)_4ClO_4$ (m/l).
0,147.....	0	0,147.....	0	0,147.....	0
0,221.....	0,055 4	0,170.....	0,048	0,149.....	0,012 8
0,260.....	0,111	0,199.....	0,096	0,150.....	0,025 7
0,303.....	0,166	0,230.....	0,154	0,150.....	0,038 5
0,358.....	0,222	0,249.....	0,192	0,152.....	0,051 3
0,425.....	0,277	0,278.....	0,240		
0,517.....	0,388	0,302.....	0,288		

TABLEAU III.

H_2SO_4; $t = 45°,5$; $(H_2SO_4) = 0,77$ m/l.

k_{exp}.	$LiClO_4$ (m/l).	k_{exp}.	$NaClO_4$ (m/l).
0,240.........	0	0,240..........	0
0,285.........	0,055 4	0,295..........	0,048
0,358.........	0,137	0,334..........	0,096
0,408.........	0,222	0,384..........	0,144
0,446.........	0,277	0,436..........	0,192
0,503.........	0,332	0,455..........	0,211
0,781.........	0,415		

Nous avons enfin pu mettre en évidence des effets d'ions communs quand on emploie les sels suivants $NaClO_4$, $LiClO_4$ et $N(Et)_4ClO_4$ avec $HClO_4$ comme catalyseur.

Le mécanisme proposé semble donc en accord avec les données expérimentales. En ce qui concerne les effets de sels, afin de vérifier les hypothèses émises, nous nous proposons actuellement de mesurer H_0 dans le cas où des sels sont ajoutés.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) A. Casadevall, A. Commeyras et J. Guenzet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1270.
(2) R. Corriu et F. Carré, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.
(4) N. F. Hall et W. F. Spengeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2487.
(5) M. A. Paul et L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2182.

(6) V. Gold et B. W. V. Hawes, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2102.
(7) M. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 83.
(8) M. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 186.
(9) P. E. Peterson et E. V. P. Tao, *J. Org. Chem.*, 1964, p. 2322.
(10) Mlle Tchoubar, *Les effets de sel en Chimie organique*, Conférence, Société chimique de France à La Rochelle, le 15 avril 1967; A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80.
(11) G. R. Lucas et L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1928.
(12) C. A. Bunton et A. Konasiewicz, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1354.
(13) E. Grunwald et A. F. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5647.
(14) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 172.
(15) C. A. Kraus, *J. Chem. Éduc.*, 35, 1958, p. 324.
(16) La pente α des corrélations est notablement supérieure à la valeur — 1 que laisserait prévoir la théorie élémentaire. Coussemant (8) a étudié cette anomalie et il attribue cet écart à la variation des coefficients d'activités avec la composition du milieu.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences,
Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des trialcoylhydrogénosilanes sur les halogénures d'acides carboxyliques.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet** et **Jean Caussé**, présentée par M. Henri Normant.

Les halogénures d'acides carboxyliques, aromatiques ou aliphatiques conduisent, avec les trialcoylhydrogénosilanes à divers résultats qui dépendent de la nature des réactifs, du catalyseur et des conditions expérimentales.

A notre connaissance, ce sujet n'a donné lieu qu'à très peu de publications par d'autres auteurs [(1), (2)]. Les résultats que nous avons observés (3) ne paraissent pas avoir été signalés avant nous.

Halogénures d'acides aromatiques. — 1° *Catalyse par* $ZnCl_2$. — Les halogénures d'acides aromatiques ArCOX(I) réagissent sur $HSiR_3$(II), au reflux de celui-ci, en conduisant principalement à R_3SiX(III) et à $ArCO_2SiR_3$(IV); la formation de (IV) qui renferme un atome d'oxygène de plus que (I), est compensée par l'apparition de dérivés correspondant à une réduction du groupe >CO de (I); on isole en effet $ArCH_3$(V) et éventuellement $ArCO_2CH_2Ar$(VI) et $ArCH_2X$(VII). Dans le cas, par exemple, de l'action de $HSiEt_3$ sur PhCOX(X = Cl, Br), on note que par prolongation de la durée de réaction on n'isole plus de dérivés (VI) et (VII); parallèlement, il y a élévation des rendements en (IV) et (V) et formation de quelques résidus de polycondensations. Cela peut être expliqué par deux réactions dont la validité a été vérifiée : *a*. l'action de $HSiEt_3$ sur (VI) qui conduit à (IV) et (V) [(3), (4)]; *b*. des polycondensations dues à (VII) (3). Avec $HSiPr_3$, on n'a pas isolé les dérivés (VI) et (VII); ceci nous paraît dû à ce que les réactions (*a*) et (*b*) sont ici facilitées sans doute parce qu'on opère à température plus élevée (au reflux de $HSiPr_3$).

Pour interpréter les résultats on ne peut faire appel, dans un premier stade de la réaction, qu'à deux possibilités (3) : soit 1° une addition (A) de $HSiR_3$ (II) sur le groupe >CO de ArCOX (I) conduisant au dérivé $ArCHX(OSiR_3)$ (VIII), soit 2° une substitution (S) conduisant à R_3SiX(III) et à ArCHO (IX). Bien qu'à partir de (VIII) on puisse, vraisemblablement (3), faire intervenir une série de réactions entraînant la formation de tous les produits observés, il nous semble que l'évolution (S) est plus probable. Il a été annoncé (1) que l'on peut avoir réduction de (I) par (II) en aldéhyde (IX); les rendements en (IX) sont toutefois faibles, comme on l'a souligné par ailleurs (2); cependant l'hypothèse, ici, de la formation initiale de l'aldéhyde (IX) paraît encore renforcée par ce que l'on sait [(5), (6)]

de l'action des hydrogénostannanes sur les halogénures d'acides RCOX et par des réactions inédites que nous avons réalisées entre ArCOX (I) et $HSiR_3$ (II) en présence d'hexaméthylphosphotriamide qui permettent d'obtenir (IX). Dans l'hypothèse où l'évolution (S) intervient, quand on opère en présence de $ZnCl_2$, nous remarquerons que l'aldéhyde formé (IX) peut ensuite donner deux séries de réactions suivant que (IX) réagit d'abord soit avec $HSiR_3$, série (S_1), soit avec ArCOX, série (S_2). En ce qui concerne la série (S_1), elle débute par l'addition de $HSiR_3$ (II) sur (IX) conduisant à $ArCH_2OSiR_3$ (X); certains d'entre nous avaient montré ([7]), et cela vient d'être récemment confirmé par ailleurs ([8]), que PhCHO réagit rapidement avec $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$, en donnant l'alcoxysilane $PhCH_2OSiR_3$ (XI); ce dernier, comme nous l'avons vérifié ([3]) est scindé, en tant qu'alcoxysilane [([2]), ([9]), ([10])], par PhCOX (XII) en R_3SiX (III) et en $PhCO_2CH_2Ph$ (XIII) ester du type (VI); ensuite, comme nous l'avons vu, (VI) réagit avec (II) pour donner (IV) et (V), mais nous avons noté, également, que (XIII) réagit, faiblement, avec PhCOX (XII) pour donner des dérivés de la forme (IV) et (V) ainsi qu'un peu d'anhydride $(PhCO)_2O$ (XIV) par suite d'intervention de réactions du type de celles observées par ailleurs [([9]), ([10])] entre PhCOCl et PhCOOR d'une part et $(PhCO)_2O$ et les alcoxysilanes $R'OSiR_3$ d'autre part. La série de réactions (S_2) débute par l'addition de ArCOX (I) à ArCHO (IX) conduisant à ArCHX (OCOAr) (XV); nous avons vérifié ([3]) que PhCHX (OCOPh) (XVI), avec X = Cl ou Br, réagit avec $HSiR_3$ (II), en présence de $ZnCl_2$, pour conduire à des dérivés du type des composés finals (III), (IV), (V), (VI) et (VII) observés lors de l'action de (I) sur (II).

2° *Catalyseurs au nickel : a. Premier type de catalyseur.* — En employant un catalyseur au nickel obtenu ([11]) par réduction de $NiCl_2$ au moyen de $HSiR_3$ (II), on obtient par action de (I) sur (II) les dérivés (III), (IV) et (V) ainsi qu'un peu d'hydrocarbure ArH (XVII), quelques résines et éventuellement R_6Si_2O; la formation de (XVII) est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone. On n'isole pas les dérivés (VI) et (VII) sans doute parce qu'ils réagissent dans les conditions employées [([3]), ([12])] ainsi que nous avons pu le vérifier, avec $HSiR_3$ (II); nous avons ainsi constaté qu'avec ce catalyseur, (II) réagit avec l'ester (XIII) en conduisant à $PhCO_2SiR_3$ et à du toluène; quant à $PhCH_2X$, nous avons noté qu'il est transformé par (II) en présence de ce catalyseur, en (III) et en toluène; il se forme aussi quelques résidus de polycondensation.

b. Autres catalyseurs au nickel. — Avec des catalyseurs préparés par traitement de $NiCl_2$ par $HSiR_3$ (II) en présence de Et_2S, ou par traitement de sulfure de nickel par (II), on observe par action de ArCOX (I) sur (II) l'intervention de deux types de réactions : soit addition avec duplication, soit décarbonylation; avec un catalyseur préparé en présence de peu de Et_2S (0,3 à 0,5 g pour 1 g de $NiCl_2$) ArCOX (I) et $HSiR_3$ (II) donnent davantage de la première évolution conduisant à $(ArCHOSiR_3)_2$ (XVIII),

à R_3SiX (III) et à H_2, que de la seconde qui conduit à ArH (XVII) à (III) et à de l'oxyde de carbone; parfois du dérivé (IV) apparaît. Avec un catalyseur obtenu en présence de davantage de sulfure d'éthyle (2 à 2,5 g pour 1 g de $NiCl_2$) on observe des décarbonylations totales conduisant à (XVII), (III) et à CO.

Chlorures d'acides aliphatiques. — A partir de RCOCl (XIX) (R = Me, Et, Pr, iPr) de $HSiEt_3$ et du catalyseur utilisé au 2° (*a*) on isole, en opérant avec ménagement, $ClSiEt_3$ et RCO_2CH_2R (XX); par contre avec chauffage au reflux de $HSiEt_3$ on obtient $ClSiEt_3$, RCO_2SiEt_3 (XXI), RCH_2OSiEt_3 (XXII) et un peu de Et_6Si_2O, CO, hydrocarbures saturés et non saturés. La formation de (XXII), attribuée, au moins en partie, à la transformation de (XX), est à rapprocher de l'action de $HSiEt_3$ sur CH_3COOEt [13]. Ce travail fera l'objet d'une prochaine publication.

Partie expérimentale. — Les réactions ont été effectuées durant environ 1 h au reflux de $HSiR_3$, pris de façon générale en quantité molaire double de celle de ArCOX; $XSiR_3$ (III) a toujours été obtenu quantitativement. Nous donnerons dans l'ordre É, n_D^{20}, d_4^{20}, Rdt. Les R. M. et les analyses ne seront pas données bien qu'elles soient conformes.

Halogénures d'acides aromatiques : A. *Catalyseur* $ZnCl_2$ [0,007 mole pour 0,1 mole de (I)]. — 1° PhCOCl et $HSiEt_3$: (IV), $É_1$ 106°; 1,4933; 0,994; 75 %; (V), traces; (VI), $É_1$ 137°; 1,5676; 1,25; 23 %; (VII), $É_{25}$ 76°; 1,5410; 1,112; 25 %. 2° Même réaction, 72 h : (IV), Rdt 95 %; (V), faibles quantités. 3° PhCOCl et $HSiPr_3$: (IV), $É_1$ 115°; 1,4889; 0,963; 97 %; (V), $É_{760}$ 112°; 1,4966; 0,870; 74 %. 4° PhCOBr et $HSiEt_3$: (IV), 88 %; (V), traces; (VII), 27 %. 5° PhCOBr et $HSiPr_3$; (IV), 88 %; (V), traces. 6° *m*-MePhCOCl et $HSiEt_3$: (IV), $É_{1,5}$ 126°; 1,4952; 0,980; 11 %; (VI), $É_1$ 169°; 1,5613; 1,08; 56 %; (VII), $É_{25}$ 94°; 1,5215; 1,043; 18 %. 7° $PhCO_2CHClPh$ et $HSiEt_3$, à 25° : (IV), 49 %; (III), 48 %; (VI), 48 %; (VII), 46 %. 8° Même réaction à 130°, 3 h; (IV), 96 %; (V), 40 %. 9° $PhCO_2CHBrPh$ et $HSiEt_3$ à 25° : (IV), 80 %; (III), 61 %; (V), traces.

B. *Catalyseurs au nickel.* — B_1 : 1 g de $NiCl_2$, réduit par 0,045 mole de $HSiR_3$, pour 0,1 mole de (I). 1° PhCOCl et $HSiEt_3$: (IV), 68 %; (V), 78 %; Et_6Si_2O, 30 %; (XVII), traces; CO, environ 3 %. 2° PhCOCl et $HSiPr_3$: (IV), 70 %; (V), traces. 3° *p*-MePhCOCl et $HSiEt_3$: (IV) $É_1$ 125; 1,5100; 35 %; (V), 26 %; (XVII) 12 %; Et_6Si_2O, 40 %. — B_2 : 1 g de $NiCl_2$ est traité pendant 20 à 30 h par 5 g de $HSiEt_3$ en présence de 0,3 à 0,5 g de Et_2S. 1° *p*-MePhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 12 %; (XVIII), $É_{0,6}$ 179°; 1,5085; 0,970; 70 %. CO, 12 %; H_2, 70 %. 2° m-MePhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 20 %; (XVIII) $É_{0,5}$ 181°; 1,5082; 0,957; 55 %; CO, 19 %; H_2, 65 %. 3° *p*-$CH_3OPhCOCl$ et $HSiEt_3$: (IV), $É_{0,7}$ 145°; 1,5095; 1,020; 60 %; (XVII), 5 %; (XVIII), $É_{0,7}$ 216°; 1,5151; 0,995; 15 %. 4° Même réaction en présence de 1 g de NiS traité pendant 70 h par $HSiEt_3$: (IV), 25 %; (XVII), 10 %; (XVIII), 45 %. 5° α-$C_{10}H_7COCl$ et $HSiEt_3$: (IV), $É_{0,4}$ 164°; 1,5470; 1,032; 22 %; (XVII), 23 %; F 80°; (XVIII),

$É_{0,4}$ 238°; 1,5865; 1,062; 45 %; CO : 25 %; H_2 : 47 %. Après alcoolyse de (XVIII) : α-$C_{10}H_7$CHOH-CHOH$C_{10}H_7$, mélange des hydronaphtoïnes, F 184°. 6° *p*-PhPhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), F 70°; 15 %; (XVIII), $É_{0,8}$ 270°; 1,5767; 60 %; CO, 16 %; H_2 65 %). 7° *o*-ClPhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 35 %; (XVIII), $É_{0,8}$ 181°; 1,5220; 55 %; CO, 30 %; H_2, 44 %. 8° PhCOCl et $HSiPr_3$: (XVII), 43 %; (XVIII), $É_{1,5}$ 205°; 1,4971; 0,937; 25 %; CO, 65 %; H_2, 25 %. — B_3 : 1 g de $NiCl_2$ est traité par $HSiEt_3$ en présence de 2 g de Et_2S. 1° PhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 80 %; CO, 87 %. 2° *p*-Cl COPhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 85 %; CO, 90 %. 3° *m*-CH_3PhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 82 %; CO, 75 %. 4° *m*-ClPhCOCl et $HSiEt_3$: (XVII), 80 %; CO, 75 %. 5° $PhCH_2COCl$ et $HSiEt_3$: (XVII), 80 %, CO, 75 %.

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) J. W. JENKINS et H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 556.
(2) C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960, p. 212.
(3) É. FRAINNET et J. CAUSSÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1258; J. CAUSSÉ, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Bordeaux, 1965.
(4) É. FRAINNET et M. PAUL, Résultats non publiés.
(5) H. G. KUIVILA et E. J. WALSH Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 571; E. J. WALSH Jr et H. G. KUIVILA, *Ibid.*, p. 576.
(6) E. J. KUPCHIK et R. KIESEL, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 456.
(7) É. FRAINNET et R. BOURHIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 574.
(8) N. E. GLOUCHKOVA et N. P. KARITONOV, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, 1967, p. 88.
(9) J. VALADE, *Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1960.
(10) M. BIENSAN, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Bordeaux, 1959.
(11) É. FRAINNET, R. CALAS, J. DUNOGUÈS et W. BOLCHER, Brevet français n° 960.071, 13 janvier 1964.
(12) É. FRAINNET et M. PAUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1258.
(13) É. FRAINNET et M. PAUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1172.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle des amino-5* trans-*perhydrindanols-6. Synthèse de trois isomères.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Jean-Claude Rossi, Jean-Pierre Girard** et **Joseph Boussinesq**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse de trois nouveaux aminoalcools de la série *trans*-perhydrindanique est décrite. La structure de ces composés est confirmée par spectroscopie infrarouge et R. M. N.

L'étude conformationnelle des amino-5 *trans*-perhydrindanols-6 que nous avons entreprise fait appel à la réactivité comparée de ceux-ci avec leurs homologues *trans*-décaliniques ([1]) dans diverses réactions de désamination.

Nous décrivons ici la préparation des amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 α [diaxial, *cf.* nomenclature ([2])], amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 β (axial-équatorial) amino-5 α *trans*-perhydrindanol-6 α (équatorial-axial).

1. Amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 α. — Cet aminoalcool a été préparé à partir du *trans*-tétrahydro-4.7.8.9 indane (I). Le carbure éthylénique (I) que nous avons obtenu selon ([3]) et ([4]) est identique à celui qui résulte de la déshydratation des *trans*-perhydrindanols-5 ([2]).

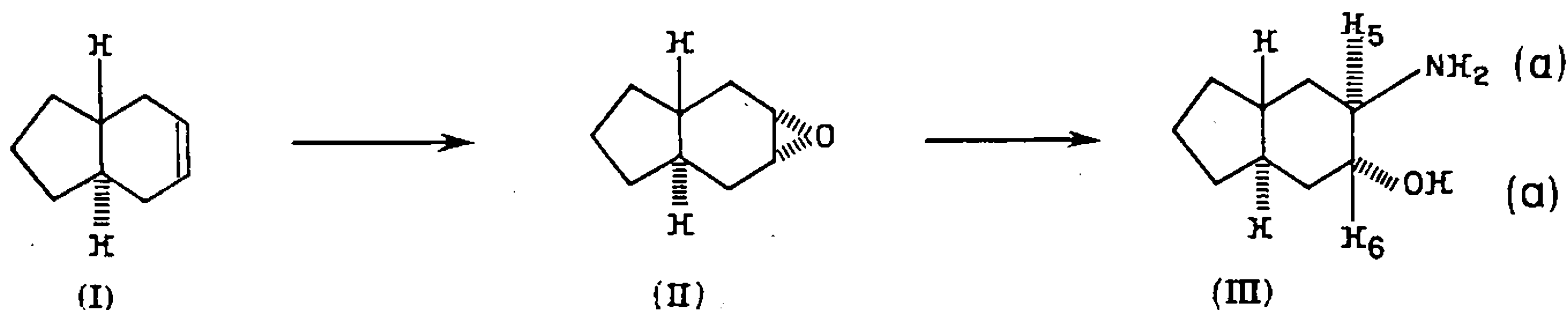
Les deux carbures obtenus sont homogènes en CPLV (colonne « Carbowax 20 M »; température de la colonne : 65°C; débit : 20 ml/mn; gaz vecteur : azote; temps de rétention : 15 mn 20 s).

(I) $É_{15}$ 57-58°; indices de réfraction : n_D^{20} 1,4829 suivant ([2]) et n_D^{20} 1,4805 suivant ([3]) et ([4]) [Litt. ([4]) : n_D^{20} 1,4752]. Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, TMS référence interne), doublet à $5,65.10^{-6}$ et $5,69.10^{-6}$ (2 protons), massif centré à $1,72.10^{-6}$ (12 protons); double résonance : singulet à $5,67.10^{-6}$ s'expliquant par l'identité des déplacements chimiques des protons éthyléniques et par la géométrie de la molécule. La multiplicité des raies observée est donc due au couplage avec les protons méthyléniques en α de la fonction éthylénique.

Nous pensons donc, contrairement à ([4]), que le carbure (I) préparé selon ([2]) par déshydratation des *trans*-perhydrindanols-5 est homogène.

L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur (I) donne l'époxy-5 α, 6 α *trans*-perhydrindane (II).

(II) Spectre infrarouge : bandes à 1262, 952, 875 et 802 cm^{-1}; spectre R. M. N. : doublet à $3,08.10^{-6}$ et $3,14.10^{-6}$ (2 protons), massif centré à $1,57.10^{-6}$ (12 protons).

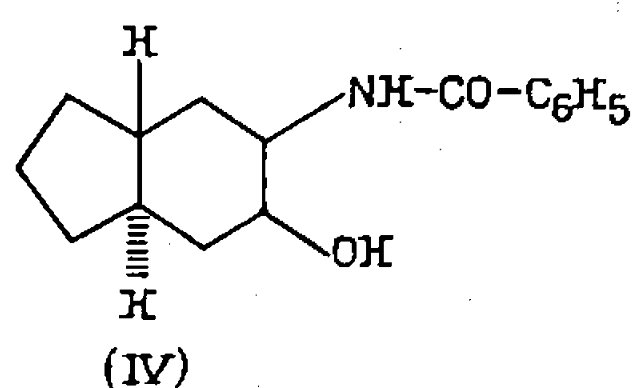


Par ouverture avec l'ammoniac, (II) conduit à l'amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 α (III) [5].

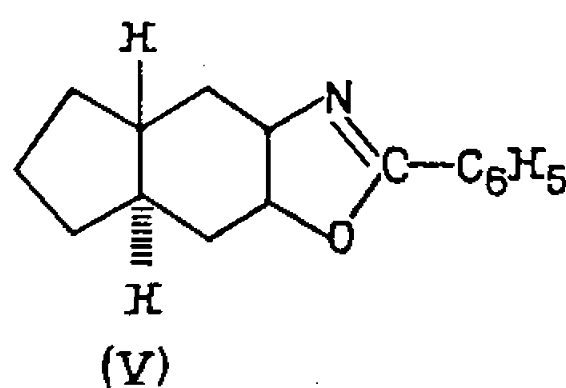
(III) $É_{0,7}$ 109-110° : F 72°; Rdt 82 %; chlorhydrate F 214-216°; dérivé monobenzoylé F 184°; spectre infrarouge : CCl_4; 0,5.10^{-3}M; 3 394 cm^{-1} (NH); 3 625 cm^{-1} (OH libre); spectre R. M. N. : H_5 2,98.10^{-6}, $W_5^{1/2}$: 8,2 H_z; H_6 3,73.10^{-6}, $W_6^{1/2}$: 6,15 H_z; massif centré à 1,6.10^{-6} (12 protons).

2. AMINO-5 β *trans*-PERHYDRINDANOL-6 β. — Le dérivé N-benzoylé (IV) de l'amino-alcool (III) conduit, suivant la technique de Johnson et Schubert [6], à l'oxazoline correspondante (V) (F 130°).

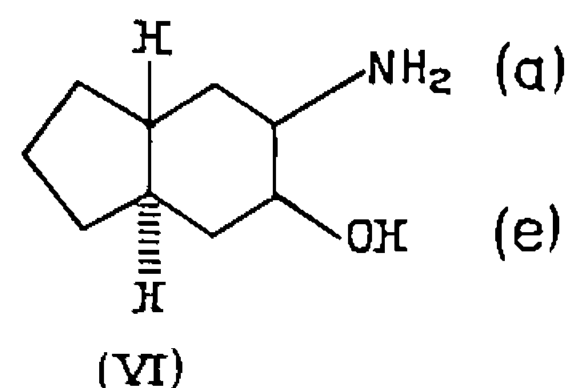
(V) portée à reflux pendant 6 h, en présence de HCl à 10 %, donne le chlorhydrate de l'amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 β (F 213-215°).



(IV)



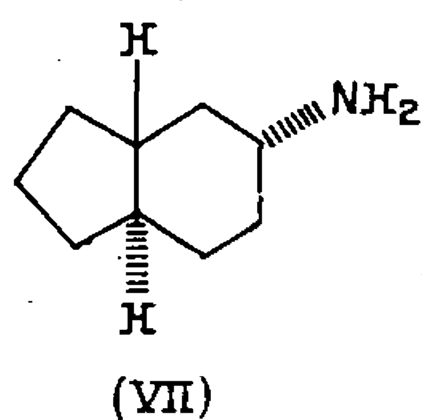
(V)



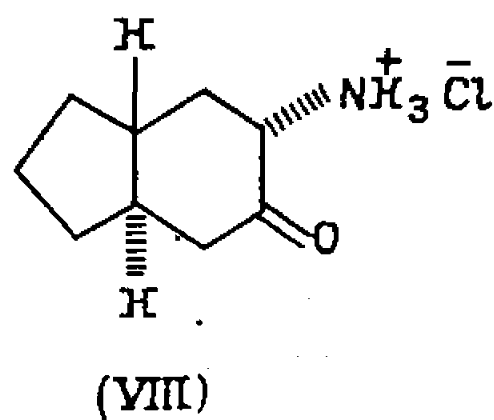
(VI)

Traité par une solution concentrée de soude, l'amino-5 β *trans*-perhydrindanol-6 β (VI) est libéré [F 117-119°; Rdt 70 %; spectre infrarouge : CCl_4 : 0,5.10^{-3}M; 3 410 cm^{-1} (NH), 3 466 cm^{-1} (OH associé), 3 612 cm^{-1} (OH libre); spectre R. M. N. : H_5 3,16.10^{-6}, $W_5^{1/2}$: 9,6 H_z; H_6 3,63.10^{-6}, $W_6^{1/2}$: 20 H_z; massif centré à 1,18.10^{-6} et 1,7.10^{-6} (12 protons)].

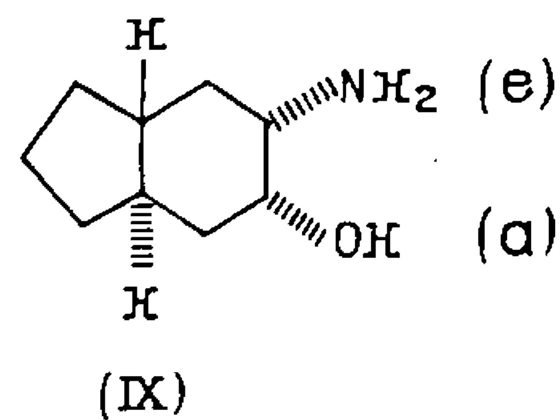
3. AMINO-5 α *trans*-PERHYDRINDANOL-6 α. — L'amino-5 α *trans*-perhydrindane (équatorial) (VII) ($É_{16}$ 91°; spectre R. M. N. : multiplet à 2,71.10^{-6}, $W^{1/2}$: 20 H_z attribuable au proton tertiaire en α de NH_2) est préparé par réduction de l'oxime par l'alcool et le sodium et purifié par recristallisation de son dérivé acétylé (F 144-145°).



(VII)



(VIII)



(IX)

(VII) traité par l'hypochlorite de tertiobutyle selon la méthode de Baumgarten et Petersen [7] conduit, après hydrolyse de l'azirine intermédiaire par l'acide chlorhydrique, au chlorhydrate de l'amino-5 α *trans*-perhydrindanone-6 (VIII) [F 212-215° avec décomposition; Rdt 50 %; spectre infrarouge (KBr) : bandes à 1715 cm^{-1} (C=O), 1570, 2 040 et 3 400 cm^{-1} NH_3^+].

L'hydrogénation de (VIII) en présence de platine d'Adams permet d'isoler le chlorhydrate de l'amino-5 α *trans*-perhydrindanol-6 α. Enfin l'action de la soude libère l'amino-5 α *trans*-perhydrindanol-6 α (IX) [F 122-124°; spectre infrarouge : CCl_4; 0,5.10^{-3}M; 3 401 cm^{-1} (NH),

3 486 cm^{-1} (OH associé), 3 623 cm^{-1} (OH libre); spectre R. M. N. : H_5 2,88 . 10^{-6}, $W_5^{1/2}$: 17 H_z; H_6 3,60 . 10^{-6}, $W_5^{1/2}$: 7 H_z; massif centré à 1,27 . 10^{-6} et 1,68 . 10^{-6} (12 protons)].

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) M. Tichy, J. Sipos et J. Sicher, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 27, 1962, p. 2907; S. Labadum, P. Potin, F. Winternitz et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 111; A. Pavia, F. Winternitz et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2506.
(2) R. Granger et J. P. Girard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1704.
(3) Mme E. Casadevall, J. C. Jallageas et P. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 492.
(4) M. Tichy, F. Sipos et J. Sicher, *Coll. czech. chem. Comm.*, 31, 1966, p. 2889.
(5) R. Granger, J. P. Girard, J. Boussinesq et J. C. Rossi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1529.
(6) W. S. Johnson et E. N. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 2187.
(7) H. E. Baumgarten et J. M. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, p. 459.

(Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie,
avenue Charles-Flahaut, Montpellier, Hérault.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique d'oxydation du sodium dans l'oxygène sec entre* 50 *et* 160°C. Note (*) de MM. **Georges Cornec** et **Jacques Sannier**, transmise par M. Paul Pascal.

La cinétique d'oxydation du sodium a été relativement peu étudiée jusqu'à présent [(1), (2), (3)]. Nous nous sommes donc efforcés de la préciser par une étude systématique de part et d'autre du point de fusion du sodium, soit dans un domaine de températures compris entre 50 et 160°C, et sous des pressions d'oxygène sec allant de 40 à 400 torr.

La méthode manométrique différentielle a été retenue à cet effet, en raison de sa très grande sensibilité. Le sodium, filtré à sa température de fusion, est introduit dans l'enceinte réactionnelle (*fig.* 1), suivant une technique déjà décrite (4).

1. Intervalle de température 50-110°C. — L'oxydation du sodium s'effectue ici sans période initiale d'incubation et, dans tout l'intervalle de temps considéré (1 à 1000 mn), elle obéit à la loi $m^n = Kt$, m étant le nombre de moles d'oxygène fixé par centimètre carré de surface réagissante (*fig.* 2).

L'exposant n, indépendant de la pression, varie avec la température. Sa valeur diminue d'abord linéairement de 2,5 à 1,5 entre 50 et 100°C; puis elle passe, entre 100 et 108°C, par un maximum égal à 2,7 et correspondant à la température de 105°C (*fig.* 3), ce qui est en accord avec une étude antérieure (3).

En revanche, la constante de vitesse K dépend à la fois de la température et de la pression. Après une croissance quasi linéaire jusqu'à 100°C, sa valeur passe par un minimum, toujours pour la température caractéristique de 105°C (*fig.* 4). Dans l'intervalle de températures 50-100°C, la valeur de l'énergie d'activation du processus global a été trouvée égale à 93,0 ± 0,4 kcal/mole.

D'autre part, dans le domaine des pressions allant de 80 à 400 torr, K croît linéairement avec la pression (*fig.* 5).

En définitive, les caractères de l'oxydation du sodium s'avèrent très singuliers et sans équivalent connu. On remarque en premier lieu que le passage de l'état solide à l'état liquide ne se traduit par aucune modification de la cinétique. En outre, la variation continue de l'exposant n avec

la température laisse supposer qu'au moins deux processus élémentaires, dépendant différemment de la température, régissent cette cinétique. L'un, prédominant à basse température, conduirait à une loi d'oxydation cubique, et l'autre, intervenant d'autant plus que la température est plus élevée, impliquerait une loi linéaire. D'autre part, le fait qu'à un degré d'avancement constant, la vitesse de réaction soit proportionnelle à la pression, justifie l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde interviendrait dans le processus limitant.

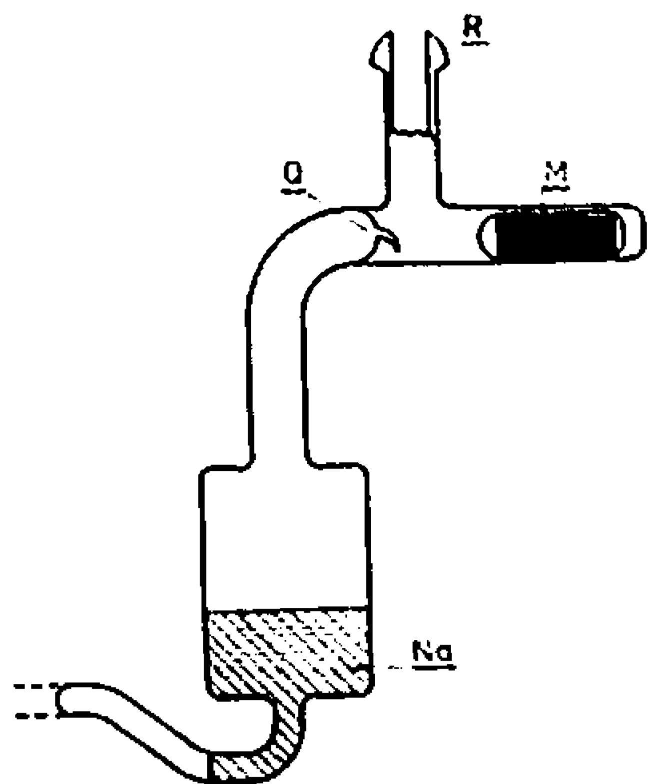
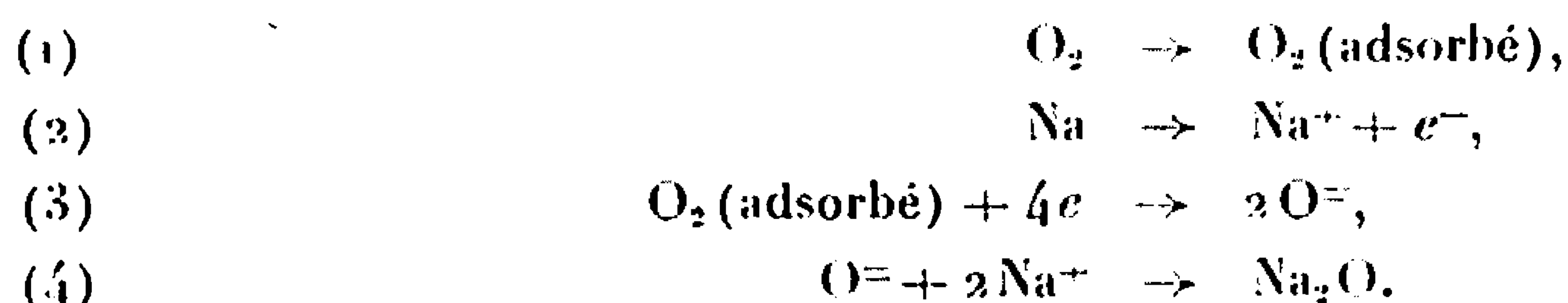


Fig. 1. — Schéma de l'enceinte réactionnelle, avec le dispositif d'admission de l'oxygène (R, rodage sphérique; Q, queue de cochon; M, marteau magnétique).

Dans ces conditions, on peut proposer d'interpréter la cinétique de l'oxydation du sodium au moyen des réactions suivantes :



(1) $O_2 \rightarrow O_2\,(\text{adsorbé})$,

(2) $Na \rightarrow Na^+ + e^-$,

(3) $O_2\,(\text{adsorbé}) + 4e \rightarrow 2\,O^=$,

(4) $O^= + 2\,Na^+ \rightarrow Na_2O$.

L'oxygène s'adsorberait sur l'oxyde proportionnellement à sa pression, suivant la réaction (1). La réaction (3) n'aurait pas de caractère limitant, les électrons provenant de la réaction (2) pouvant traverser facilement la couche d'oxyde. Par contre, les ions Na^+, et *a fortiori* $O^=$, plus volumineux, verraient leurs déplacements respectifs freinés par le film d'oxyde. A basse température, leurs vitesses, et par là même celle de la réaction (4), dépendraient du champ électrique créé par la présence de charges négatives à l'interface oxyde-gaz et de charges positives à l'interface métal-oxyde.

D'ailleurs Mott et Cabrera ([3]) ont montré que, dans le cas des films minces d'oxyde, la présence d'un champ électrique peut conduire à des cinétiques logarithmiques ou cubiques. Or, on peut estimer que la couche d'oxyde de sodium formée à basse température est relativement mince : un calcul très approximatif, puisque reposant sur l'hypothèse d'une couche d'oxyde compacte, conduit à un ordre de grandeur de 1000 Å après une

oxydation de 400 mn à 50°C. Le processus de migration des ions Na^+ sous l'influence du champ électrique et la loi cubique s'y rapportant seraient d'autant plus déterminants que la température serait plus basse, l'élévation de température augmentant la perméabilité de l'oxyde et favorisant l'établissement d'une cinétique linéaire.

La cause du brusque ralentissement de la vitesse d'oxydation aux environs de 105°C doit être recherchée dans une modification de structure,

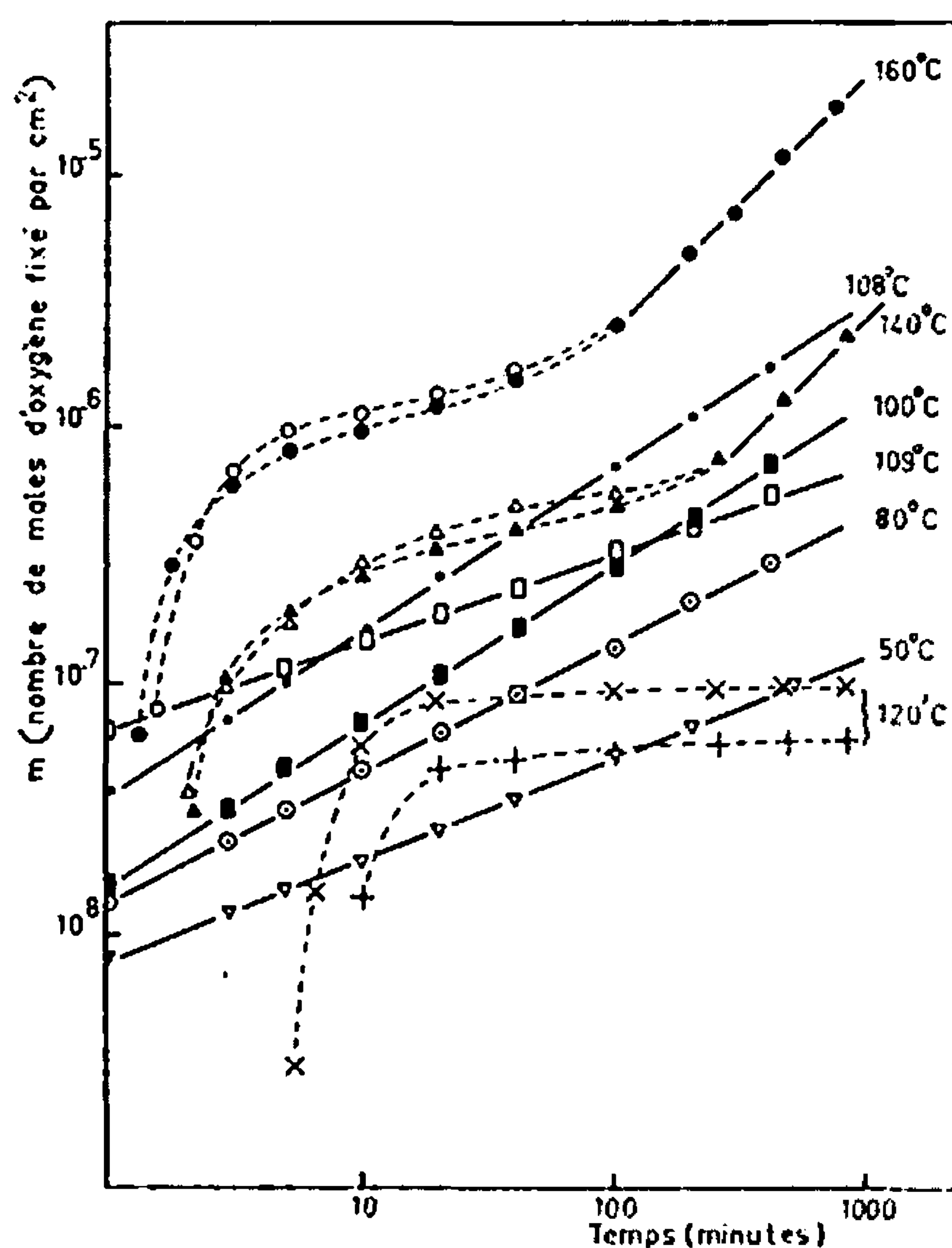


Fig. 2.

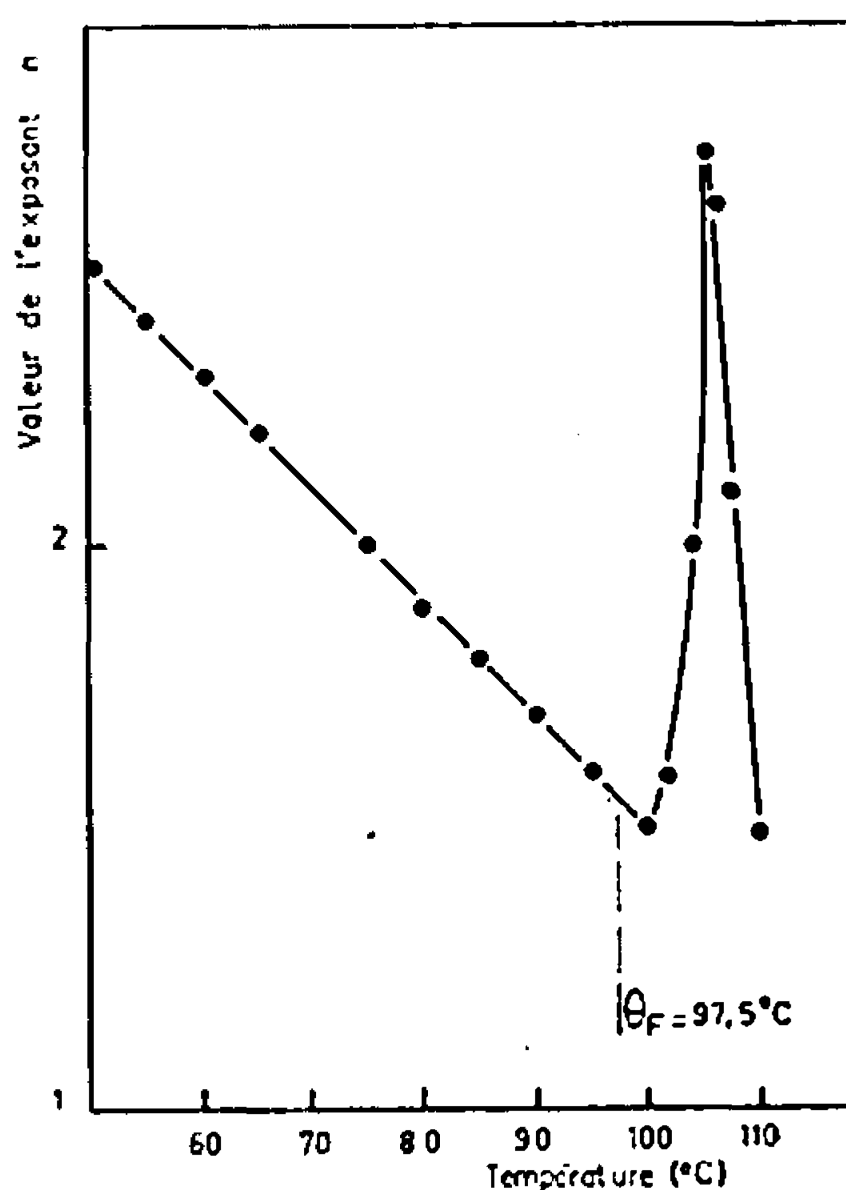


Fig. 3.

Fig. 2. — Représentation, en coordonnées logarithmiques, de la cinétique d'oxydation du sodium entre 50 et 160°C dans l'oxygène sec sous une pression de 250 torr.

Fig. 3. — Variation de l'exposant n en fonction de la température, pour une pression d'oxygène de 250 torr.

soit de l'oxyde, avec apparition d'un caractère protecteur, ce qui est assez peu vraisemblable, soit du métal.

D'ores et déjà, l'existence de points anguleux, plutôt que de vrais maximum ou minimum, sur les courbes représentatives de n ou K en fonction de la température, paraît bien correspondre à l'intervention éphémère d'un nouveau processus.

2. Intervalle de température 110-160°C. — Au-delà de 110°C, on observe l'apparition d'une période initiale transitoire dont les caractéristiques sont les suivantes (*fig.* 2) :

— sa durée est d'autant plus longue que la température est plus basse;

— après un certain temps d'incubation, se produit une rapide consommation d'oxygène, comprise entre 4.10^{-8} et 4.10^{-7} mole/cm^3, la réaction devenant ensuite très lente;

— la détermination d'une cinétique est impossible, les quantités d'oxygène fixées n'apparaissant plus reproductibles d'un essai à l'autre.

Passé ce stade, la cinétique d'oxydation devient quasiment linéaire.

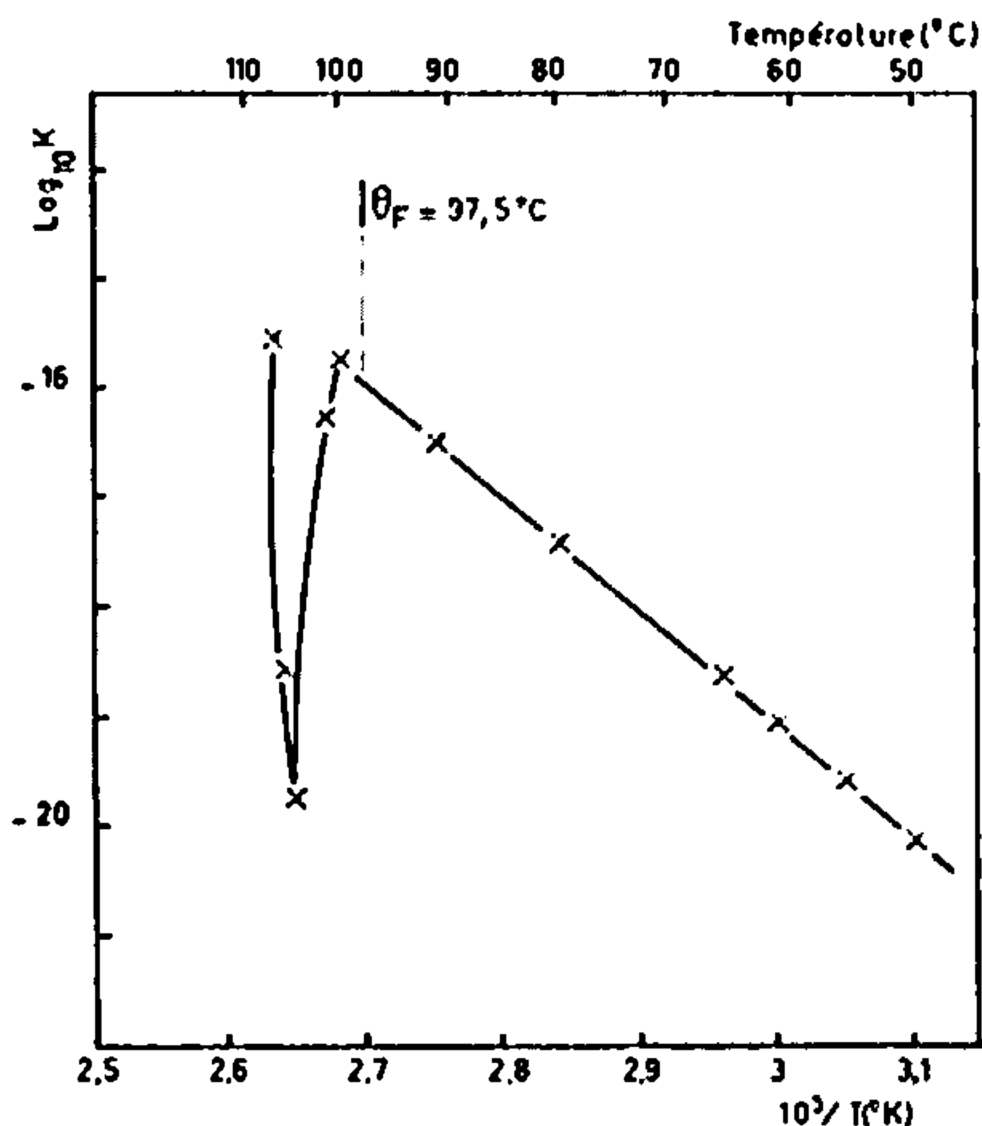


Fig. 4.

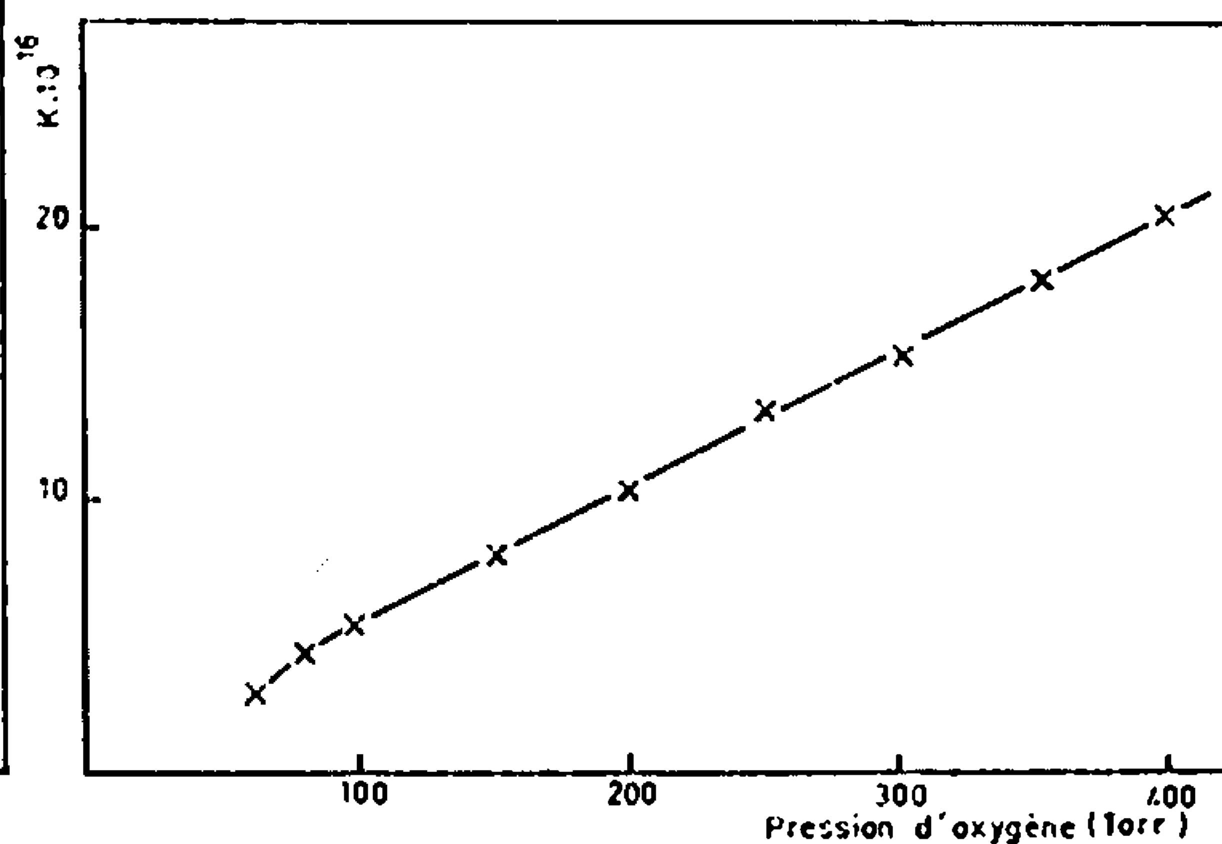


Fig. 5.

Fig. 4. — Représentation d'Arrhénius relative à la vitesse de réaction du sodium avec l'oxygène sec sous une pression de 250 torr, entre 50 et 110°C.

Fig. 5. — Variation du coefficient K en fonction de la pression d'oxygène, à la température de 80°C.

3. Enfin, *aux températures supérieures à* 160°C, le sodium devient spontanément inflammable, de sorte que la notion de vitesse d'oxydation n'est plus à considérer.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) J. V. Cathcart, L. L. Hall et G. P. Smith, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 245.
(2) J. R. Anderson et N. J. Clark, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2135.
(3) J. Besson et P. Touzain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3720.
(4) J. Sannier et R. Vingot, Rapport C. E. A. n° 2369, 1963.
(5) N. Cabrera et N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, 12, 1949, p. 163.

*(Commissariat à l'Énergie atomique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Faculté des Sciences de Rennes,
Laboratoire de Chimie générale A,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fusion des solides homoatomiques.*
Note (*) de M. **Jean Elston**, transmise par M. Paul Pascal.

L'énergie de cohésion E_c d'un solide homoatomique est liée à sa température de fusion T_f par une relation

$$-E_c = \Delta_s S'_0 T_f$$

analogue à la règle de Trouton. $\Delta_s S'_0$ dépend du rapport T_E/T_f et de la tension de vapeur du solide au point de fusion.

Considérons au point triple l'équilibre d'un solide homoatomique avec le liquide et la vapeur. Les énergies libres des trois phases sont alors égales et il est possible d'écrire la relation (1) :

$$\Delta_s H_{tr} = T_{tr} \Delta_s S_{tr}. \tag{1}$$

La lettre Δ est affectée des indices s, f ou v, suivant que les variations d'enthalpie et d'entropie correspondent respectivement à la sublimation, à la fusion ou à l'évaporation. Dans le diagramme d'état, la pente dp/dT de la courbe séparant le solide du liquide est en général suffisamment forte pour admettre l'égalité $T_{tr} = T_f$ et écrire

$$\Delta_s H_{tr} = T_f \Delta_s S_{tr}. \tag{1'}$$

Les indices f, tr et E précisent la température (T_f, T_{tr} et T_E) à laquelle il faut prendre les fonctions thermodynamiques.

Cette relation (1) est analogue aux règles de Trouton et de Crompton-Richards ([1]).

Les valeurs de $\Delta_s H_{tr}$ ne se trouvent pas directement dans les tables. Comme la variation de $\Delta_s H$ avec la température suit l'équation de Kirchhoff ([2]), il est possible d'écrire

$$\Delta_s H_{tr} = \Delta_s H_0 + \int_0^{T_{tr}} (C_g - C_s)\, dT = T_f \Delta_s S_{tr}, \tag{2}$$

où C_s et C_g sont respectivement les chaleurs spécifiques à pression constante du solide et de la vapeur, et de poser

$$\Delta_s S'_0 = \frac{\Delta_s H_0}{T_{tr}} = \Delta_s S_{tr} - \frac{1}{T_{tr}} \int_0^{T_{tr}} (C_g - C_s)\, dT. \tag{3}$$

La Thermodynamique classique permet d'établir une relation entre $\Delta_s H$ et la tension de vapeur de la phase condensée ; cette relation peut être complètement explicitée par la Mécanique statistique [([2]), ([3])]. Il est alors possible d'exprimer $\Delta S'_0$ en fonction des coordonnées du point triple selon

$$\Delta_s S'_0 = + R \ln \frac{1}{p_{tr}} + R \ln Q(M_{(g)}) + \frac{1}{T_{tr}} \int_0^{T_{tr}} C_s\, dT - \int_0^{T_{tr}} \frac{C_s}{T}\, dT, \tag{4}$$

où p_{tr} est la pression partielle au point triple et $Q(M_{(g)})$ la fonction de partition de $M_{(g)}$ dans le cas où la sublimation au point triple correspond effectivement au schéma

(5) $$M_{(s)} \rightleftarrows M_{(g)},$$

les atomes M dans la phase gazeuse étant parfaitement isolés les uns des autres.

Énergie de cohésion et point de fusion.
Valeurs tirées des références (5) et (6).
◆ Données encore imprécises.

Il est intéressant de remarquer que $-\Delta_s H_0$ (enthalpie de sublimation à o°K) n'est autre que l'énergie de cohésion E_c du solide (4).

Sur le diagramme, on a porté les énergies de cohésion respectives des solides homoatomiques (4) en fonction de leur température de fusion. Les points représentatifs de ces solides se répartissent suivant les valeurs correspondantes de $\Delta_s S'_0$ qui dépend tout particulièrement de la valeur de leur tension de vapeur au point triple (4). D'autre part, on a au point de fusion, par exemple :

(6) $$\Delta_s H_f = \Delta_f H_f + \Delta_v H_f$$

soit, en négligeant les termes correctifs (permettant le passage de T_f aux autres températures considérées) :

(7) $$\Delta_s S'_0 \approx \Delta_s S''_0 = \Delta_f S_f + \frac{T_E}{T_f} \Delta_v S_E.$$

Ainsi, la valeur minimale de $\Delta_s S'_0$, soit 23 cal/at et °K (droite D_0), est observée pour les solides formés d'atomes de la série des gaz rares pour lesquels $T_E/T_f \leq 1{,}1$. On trouve ensuite les quasi-gaz rares s^2 et $d^{10}s^2$ (sauf Hg). En effet, la tension p_{tr} de ces solides est grande; de plus, leur sublimation se fait suivant le schéma (5) plutôt qu'à l'état de molécules comme le permettent de conclure les valeurs élevées de

(8) $$\alpha = \frac{\Delta_s H_0}{D_0(M_2)}$$

données par Goldfinger et coll. ([5]) Do (M_2) étant l'énergie de dissociation de la molécule H_2. Enfin comme le rapport T_E/T_f, observé dans ces différents cas, est petit, on admettra que la fusion s'effectue alors suivant un mécanisme voisin du schéma (5).

Par contre, aux solides ayant une très faible tension de vapeur au point triple, en particulier Ga, In, Sn, correspond une valeur très élevée de $\Delta_s S'_0$ et un rapport $T_E/T_f \geq 3$. Dans ce cas, α est petit ($1 < \alpha < 2{,}5$) c'est-à-dire qu'il y a tendance à la formation d' « associations moléculaires » lors de la fusion, plutôt qu'à la libération d'atomes. Rappelons que, si $\alpha < 1$, la vapeur est formée de molécules.

Entre les deux catégories précédentes, caractérisées par des valeurs respectives de $\Delta S'_0 > 90$ ou < 45 cal/at et °K, se placent les autres éléments. En premier lieu, les points représentatifs des alcalins (sauf Li) et des métaux de transition de structure électronique $d^n s^1$ (à l'exception de Cr et Mo) se situent à proximité de la droite D_1 :

$$\Delta_s H_0 = 62\, T_f.$$

De plus, les éléments de transitions « $d^n s^2$ » sont sur la courbe I qui rejoint les quasi-gaz rares en se dédoublant (I et I'). D'autre part, il semble qu'il faille tenir compte dans les regroupements observés de la grandeur relative de $\Delta_s H_0$ et du poids atomique de l'élément considéré. Le cas le plus typique est celui du mercure qui, à cause de son énergie de cohésion particulièrement petite et de sa masse, possède une faible tension de vapeur à son point de fusion qui est très bas. Au contraire, avec le graphite ($\Delta_s H_0 = 170$ Kcal/at.) on obtient une tension de vapeur très importante bien avant T_f, bien que α soit égal à 1,19 (avec présence éventuelle de molécules légères dans la phase gazeuse).

Il apparaît, d'ailleurs, que les valeurs respectives de p_{tr}, donc de $\Delta_s S'_0$, s'étalent sur un très large domaine dans le cas des solides homoatomiques des groupes IV et III. En effet, les points représentatifs de ces solides,

à l'exception des éléments les plus lourds, se placent sur le diagramme au voisinage de la droite D_2 dont l'équation serait

$$\Delta_s H_0 = 31 T_f + 50\,000.$$

Par contre, les éléments les plus lourds se trouvent sur la courbe (II-II′), bien que la plupart des terres rares se répartissent sur les courbes précedemment définies ou sur une courbe III présentant une certaine symétrie avec II′.

En conclusion, la figure indique que les points (E_c, T_f) représentatifs des solides homoatomiques peuvent être reliés les uns aux autres par une ou plusieurs fonctions déterminées par la structure électronique de l'élément constituant.

(*) Séance du 12 juin 1967.
(1) A. R. Ubbelhode, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, 1965, p. 15.
(2) M. Dode, *Bases fondamentales et application de la thermodynamique chimique*, Société d'Édition d'Enseignement supérieur, Paris, 1956, p. 330.
(3) J. Drowart et R. E. Honing, *J. Phys. Chem.*, 61, 1967, p. 981.
(4) C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, J. Wiley, New-York, 1966, p. 78.
(5) G. Verhaegen, F. E. Stafford, P. Goldfinger et M. Ackerman, *Trans. Faraday Soc.*, 478, n° 58, Part. 10, 1962, p. 1926.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Section d'Étude des Réfractaires,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature de la liaison* (P.O) : *Moments électriques dipolaires de molécules des types* O P(XYZ) *et* P(XYZ). Note (*) de MM. **Pierre Mauret, Jean-Pierre Fayet** et Mme **Marie-Claire Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

On a mesuré les moments électriques d'une quarantaine de molécules des types O P(XYZ) et P(XYZ) (X, Y, Z = R, SR, Cl, OR) dans le but d'étudier les variations de l'état réel ($\sigma + \pi$) de la liaison (P.O) quand on modifie l'environnement de l'atome de phosphore. Les résultats obtenus apportent une nouvelle confirmation des conceptions théoriques de Wagner.

La nature électronique réelle de la liaison (P.O) d'un édifice du type O P (XYZ) a été décrite ces dernières années en utilisant l'une ou l'autre des deux hypothèses fondamentales suivantes :

— la première attribue à la liaison (P.O) une structure (P=O) de type « cétonique » dans laquelle une liaison covalente π se superposerait à une liaison σ de même nature;

— la seconde, proposée en 1963 par Wagner (1), suppose que deux liaisons π de coordination en retour se superposeraient progressivement à la liaison donner-accepteur $\sigma(P \rightarrow O)$ sous-jacente lorsque évoluerait l'environnement de l'atome de phosphore.

La première de ces hypothèses semble assez peu plausible car elle nécessiterait la mise en jeu d'une énergie considérable de l'ordre de 370 kcal (17 eV) pour rendre compte de l'activation du phosphore de l'état s^2p^3 à l'état sp^3d. La seconde, par contre, fait reposer la multiplicité variable de la liaison (P.O) sur le recouvrement simultané des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ doublement occupées de l'oxygène avec celles $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ disponibles de l'atome de phosphore et Wagner a montré que les intégrales qui lui correspondent sont suffisamment grandes pour que ce mécanisme intervienne effectivement dans une molécule O P(XYZ).

Des étude récentes de telles molécules, tant en effet Faraday (2) qu'en diamagnétisme (3), effectuées par l'un d'entre nous en collaboration avec Gallais et Voigt, ont permis de constituer un début d'argumentation favorable à la conception de Wagner; mais il est apparu très vite que l'argument décisif dans ce sens serait obtenu par une étude parallèle des moments dipolaires d'une gamme étendue de molécules des types O P(XYZ) et P(XYZ).

Nous avons, en effet, tout récemment montré que la grandeur

$$\Delta\mu = \mu[\mathrm{O\,P(XYZ)}] - \mu[\mathrm{P(XYZ)}]$$

dépend pratiquement de la seule évolution de l'état électronique ($\sigma + \pi$) de la liaison (P.O) (4).

TABLEAU I.

Moments dipolaires (en debyes).

$OP(OC_3H_7)Cl_2$	3,84	$P(OC_3H_7)Cl_2$	2,41
$OP(OC_4H_9)Cl_2$	3,80	$P(OC_6H_{13})Cl_2$	2,45
$OP(OC_2H_5)_2Cl$	3,57	$P(OC_2H_5)_2Cl$	2,71
$OP(OC_4H_9)_2Cl$	3,61	$P(OC_4H_9)_2Cl$	2,63
$OP(OCH_3C_6H_4)_2Cl$	3,58	$P(OCH_3C_6H_4)_2Cl$	2,61
$OP(OC_2H_5)_3$	3,21 [a]	$P(OC_2H_5)_3$	1,84 [d]
$OP(OC_3H_7)_3$	3,21 [b]	$P(OC_4H_9)_3$	1,82 [e]
$OP(OC_4H_9)_3$	3,21 [c]	$P(OC_6H_{13})_3$	1,83
$OP(OC_5H_{11})_3$	3,25		
$OP(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$	2,88 [f]	$P(C_5H_{11})(OC_5H_{11})_2$	2,67
$OP(C_3H_7)(OC_3H_7)_2$	2,98 [g]		
$OP(C_4H_9)(OC_4H_9)_2$	2,89 [h]		
$OP(C_6H_{13})(OC_6H_{13})_2$	2,88		
$OP(C_4H_9)_2(OC_4H_9)$	3,29	$P(C_3H_7)_2(OC_3H_7)$	3,29
$OP(C_5H_{11})_2(OC_5H_{11})$	3,22	$P(C_4H_9)_2(OC_4H_9)$	3,25
$OP(C_7H_{15})_2(OC_7H_{15})$	3,16	$P(C_6H_{13})_2(OC_6H_{13})_2$	3,19
$OP(SC_3H_7)_3$	2,34	$P(SC_3H_7)_3$	1,50
$OP(SC_4H_9)_3$	2,37	$P(SC_4H_9)_3$	1,72
		$P(SC_5H_{11})_3$	1,40
$OP(C_4H_9)_3$	4,30 [i]	$P(C_2H_5)_3$	2,9 [k]
$OP(C_5H_{11})_3$	4,40 [j]	$P(C_3H_7)_3$	2,6 [l]
$OP(C_7H_{15})_3$	4,28	$P(C_4H_9)_3$	2,4 [m]

Littérature : [a] 2,84, 3,00, 3,07, 3,08, 3,10 [6]; [b] 3,04 [6]; [c] 3,05, 3,35, 3,07 [6]; [d] 1,82, 1,96 [6]; [e] 1,92 [6]; [f] 2,84, 2,91 [6]; [g] 2,92 [6]; [h] 2,90 [6]; [i] 4,35 [7]; [j] 4,35 [7]; [k] 1,84 [6], 1,48 [7]; [l] 1,48 [7]; [m] 2,22 [6]; 1,49 [7].

TABLEAU II.

Composé.	$p_{\pi+\pi'}$	$\Delta\mu$.
$OP(Cl_3)$	1,188	1,53
$OP(OR)Cl_2$	1,151	1,39
$OP(OR)_2Cl$	1,115	0,92
$OP(OR)_3$	1,079	1,39
$OPR(OR)_2$	0,720	0,23
$OPR_2(OR)$	0,360	—0,01
$OP(SR)_3$	0,1	0,81
$OP(R_3)$	0	1,70

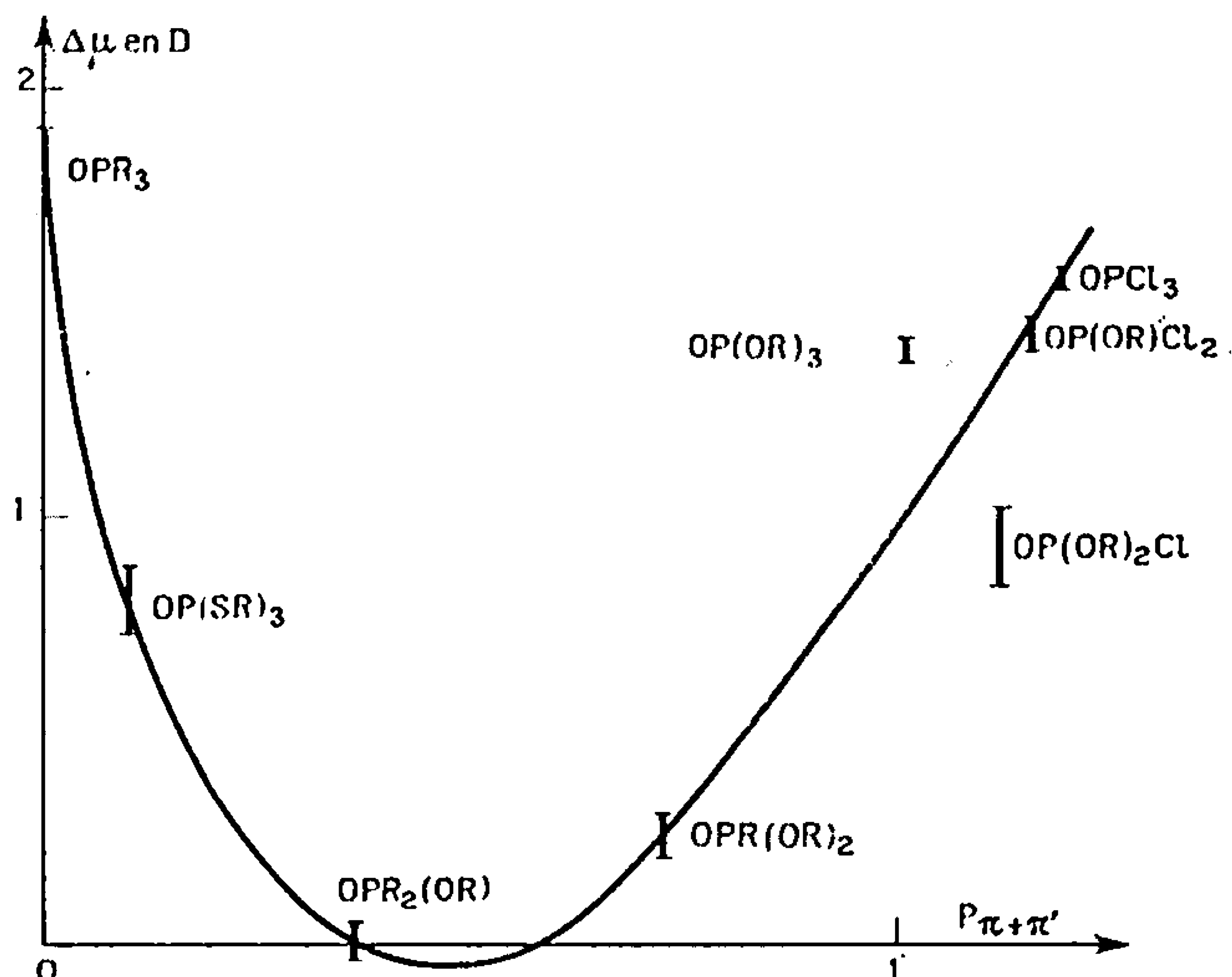
Les molécules que nous avons ainsi étudiées figurent dans le tableau I. Leur mode d'obtention et leurs constantes physiques ont été antérieurement publiés [2].

Leurs moments électriques ont été mesurés dans le dioxanne à 25°C. Le détail des calculs figure dans un mémoire récent [4]. La formule de Debye

a été utilisée ainsi que la méthode d'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler (5) pour le calcul de $P_{2\infty}$.

Le tableau II rassemble, pour chaque famille de composés, la valeur $\Delta\mu$ moyenne correspondante. Nous en avons rapproché dans chaque cas la valeur de l'indice de multiplicité, $p_{\pi+\pi'}$ de la liaison (P.O) telle qu'elle a été calculée par Wagner. L'allure de la relation $\Delta\mu = f(p_{\pi+\pi'})$ est indiquée sur la figure qui appelle les remarques suivantes :

1° $\Delta\mu$ ne varie pas d'une manière monotone quand augmente l'électronégativité des coordinats X, Y, Z, ce qui semble un argument essentiel en défaveur de l'hypothèse d'une liaison (P.O) de type cétonique.



2° Par contre, la courbe de la figure présente un minimum très marqué pour $p_{\pi+\pi'} = 0{,}5$: $\Delta\mu$ s'annule en particulier pour le couple OPR_2OR-PR_2OR, ce qui signifie [si l'on admet que $\mu(PR_2OR)$ a la même valeur dans les deux cas] que le moment électrique propre à la liaison (P.O) de la première molécule est égal à celui de la paire électronique libre portée par l'atome de phosphore de la seconde.

Wagner ayant montré que la charge Q_0 de l'atome d'oxygène diminue de façon monotone quand $p_{\pi+\pi'}$ croît, il doit en être de même de μ (P.O). La courbe de la figure 1 s'explique bien au moyen de cette hypothèse :

— pour $0 < p_{\pi+\pi'} < 0{,}5$ μ(P.O) diminue en tendant vers la contribution de la paire libre d'un atome P^{III};

— lorsque $p_{\pi+\pi'}$ devient supérieur à 0,5, μ(P.O) continuant à décroître, l'augmentation de $\Delta\mu$ de 0 à 1,5 D rend compte du retournement du moment moléculaire qui avait été prévu par Wagner.

En conclusion, les résultats que nous venons d'exposer, joints à ceux obtenus parallèlement au moyen de l'effet Faraday et du diamagnétisme, semblent suffisamment significatifs pour constituer un support désormais incontestable à la théorie de Wagner.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) E. L. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161.
(2) M. C. Labarre, *Thèse de Doctoral ès sciences*, Toulouse, 1966.
(3) P. Pascal, D. Voigt, M. C. Labarre et L. Fournès, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1733.
(4) P. Mauret, J.-P. Fayet, D. Voigt, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 1967 (sous presse).
(5) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(6) A. L. Mc Clellan, *Tables of experimental dipole moments.*
(7) W. N. Cumper, A. A. Foxton, J. Read et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 430.

(P. M. et J.-P. F. : *Laboratoire de Chimie systématique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne*;
Mme M.-Cl. L. : *Département de Chimie inorganique, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation de monocristaux de magnétite par oxydation d'échantillons polycristallins de fer.* Note (*) de MM. **Philippe Charpentier**, **Paul Deschamps** et **Jack Manenc**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation de plaquettes de fer polycristallin à 1330°C dans un courant d'anhydride carbonique dissocié jusqu'à l'équilibre conduit à la formation de cristaux de magnétite de bonne perfection de 1,5 mm d'épaisseur et dont la surface est de 1 cm² environ. Une méthode métallographique simple dont la validité est démontrée par la diffraction des rayons X permet une sélection rapide des monocristaux.

Dans le cadre d'une étude de la plasticité des oxydes de fer, nous avons cherché à obtenir des monocristaux de magnétite de composition fixée à l'avance, par oxydation de fer microcristallin en milieu gazeux. Nous nous sommes, en cela, inspirés de la méthode employée par G. Vagnard et J. Manenc pour préparer des monocristaux de protoxyde de fer ([1]).

Pour atteindre ce but, il faut satisfaire aux trois conditions suivantes :

1° la température doit être aussi élevée que possible afin que la diffusion soit suffisamment rapide. Ceci conduit à envisager une oxydation du fer en magnétite à une température de beaucoup supérieure à 570°C et comportant par conséquent la formation préliminaire de protoxyde de fer;

2° le protoxyde formant à 1371°C un eutectique avec le fer γ ([2]), la température à laquelle s'effectuera l'oxydation devra rester inférieure à 1371°C tant que tout le fer n'aura pas disparu;

3° l'activité de l'oxygène dans le mélange gazeux oxydoréducteur à la température de réaction devra être égale à l'activité de l'oxygène, à cette même température, dans la magnétite de composition visée.

Nous voulions obtenir de la magnétite de composition voisine de la stœchiométrie, contenant 2 % en poids de Fe_2O_3 et 98 % en poids de Fe_3O_4. On peut montrer que la dernière des trois conditions énoncées dans le paragraphe précédent sera satisfaite si l'on effectue l'oxydation à 1330°C et sous une pression totale de 1 atm dans un courant d'anhydride carbonique dissocié en oxygène et oxyde de carbone jusqu'à l'équilibre. En effet, la courbe représentative de l'activité de l'oxygène résultant de la dissociation de CO_2 jusqu'à l'équilibre sous une pression totale de 1 atm en fonction de la température coupe la courbe qui représente l'activité de l'oxygène dans la magnétite de composition visée en fonction de la température en un point d'abscisse 1330°C. Cette dernière courbe peut être obtenue à partir des résultats présentés par L. S. Darken et R. W. Gurry ([2]) et par B. Phillips et A. Muan ([3]).

Des plaquettes de fer électrolytique refondu sous vide contenant 0,0013 % de carbone et 0,0052 % d'oxygène ont donc été soumises à l'oxydation à une température de 1330°C dans un courant d'anhydride

carbonique pendant des temps croissants afin de déterminer la durée nécessaire pour que la magnétite atteigne la composition correspondant à l'équilibre de la réaction d'oxydation. Pour que la dissociation de CO_2 s'effectue effectivement jusqu'à l'équilibre, la vitesse de circulation du gaz dans le tube laboratoire doit être faible. Il résulte d'essais effectués à différents débits qu'une vitesse de passage de 0,1 cm/s à 1330°C est suffisamment faible pour que la composition de la magnétite soit égale à la composition visée. Mais, en opérant avec une vitesse de passage de 0,6 cm/s à la même température, on obtient de la magnétite moins riche en oxygène, ce qui s'explique par une dissociation moins importante de l'anhydride carbonique.

La composition de la magnétite a été déterminée d'une part en mesurant la prise de poids résultant de l'oxydation, d'autre part en réduisant cette magnétite en fer à 1100°C dans un courant d'hydrogène convenablement purifié. Les résultats de ces mesures ainsi que l'observation métallographique montrent qu'après 24 h d'oxydation, les plaquettes contiennent encore un peu de protoxyde de fer au centre, mais qu'au bout de 48 h elles sont entièrement transformées en magnétite ayant atteint, aux erreurs expérimentales près, la composition d'équilibre visée. En effet, après 48 h d'oxydation ou plus, le rapport R = poids d'oxygène/poids de fer est compris entre 0,3823 et 0,3831 alors que la composition visée correspond à une valeur de R de 0,3825. Cette dernière valeur est voisine de la stœchiométrie pour laquelle R = 0,38198. [Rappelons que le domaine d'homogénéité de la magnétite s'élargit quand la température croît et que ses limites à 1400°C correspondent à des valeurs de R égales à 0,38198 et 0,3929 ([2]).]

Ces mêmes résultats montrent aussi que l'oxydation procède de la manière suivante : il y a d'abord formation d'une couche de protoxyde qui s'épaissit tandis que le fer disparaît. Ce dernier est consommé après 7 h,

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Diagramme de Schulz agrandi une fois et demie obtenu avec un échantillon sans sous-joints. Le diagramme a été effectué dans les conditions suivantes : tube à microfoyer, rayonnement du cobalt, distance source échantillon 24 cm, angle du rayon incident moyen avec la surface du cristal 12°, distance échantillon film 8 cm, film perpendiculaire à la surface du cristal. On observe quatre taches qui correspondent à des réflexions sur quatre familles de plans réticulaires. Chaque tache reproduit sensiblement la forme de l'échantillon monocristallin étudié.

Fig. 2. — Échantillon de magnétite présentant des joints de grains et des sous-joints. (G × 25.)

Fig. 3. — Diagramme de Schulz obtenu avec l'échantillon ci-dessus dans les mêmes conditions que précédemment. On distingue deux groupes de taches : l'un comprenant les taches A_1, A_2, A_3, correspond au grain G_1 (*fig.* 2) qui ne contient pas de sous-joints, l'autre (B_1, B_2, B_3) est dû à la diffraction par les sous-grains G_2.

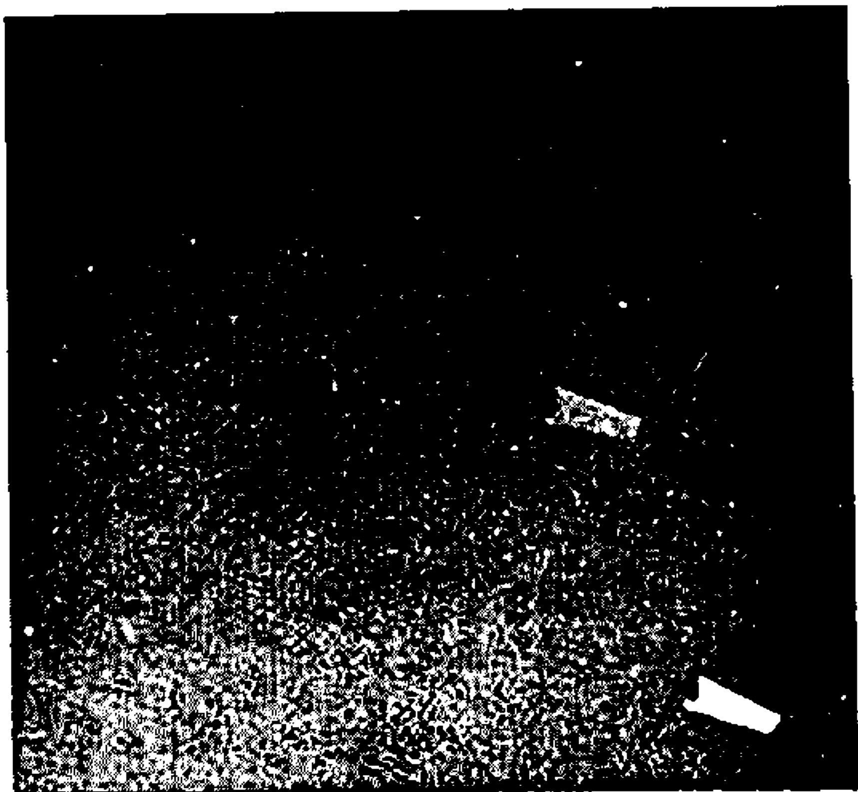


Fig. 1.



Fig. 2.

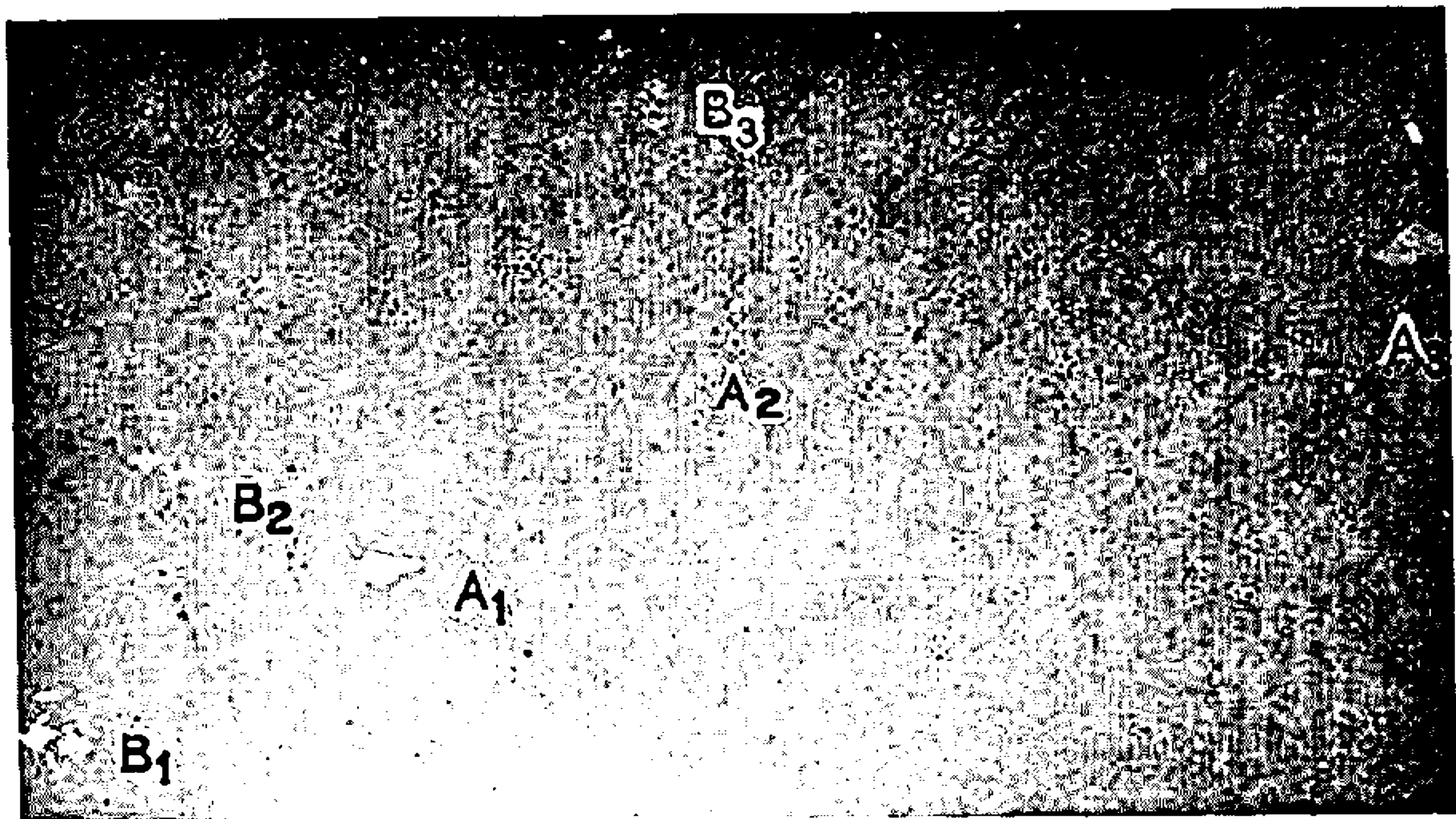


Fig. 3.

d'oxydation. Puis le protoxyde s'enrichit en oxygène pour finalement atteindre la saturation en cet élément à 1330°C. Alors la magnétite se forme aux dépens du protoxyde qui finit par être totalement éliminé. Il semble qu'il n'y ait pas de filiation directe entre les cristaux de magnétite et les grains de protoxyde sous-jacents, c'est-à-dire que les joints de grains des deux phases sont distincts.

Les échantillons de magnétite résultant de l'oxydation ont une épaisseur d'environ 6 mm mais présentent, au centre, une zone poreuse de 2 mm d'épaisseur environ. On en extrait deux plaquettes épaisses de 2 mm. Elles subissent un polissage mécanique suivi d'une attaque à l'acide chlorhydrique qui révèle les grains alors visibles à l'œil nu. Il apparaît, dès lors, que la plupart des grains ont des dimensions notables (environ $12 \times 8 \times 1,5$ mm). Nous ne nous sommes pas jusqu'à maintenant attachés à l'analyse détaillée des causes de ce résultat.

La structure micrographique des monocristaux est mise en évidence, après polissage à la poudre de diamant, par une attaque d'environ une minute dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique à 85 % de H_3PO_4 portée à 120°C. Les joints de grains de faible désorientation et les sous-joints sont ainsi révélés. En général, les monocristaux obtenus après 48 ou 72 h d'oxydation présentent peu de sous-joints. La validité de cette méthode métallographique qui permet de distinguer de façon simple les cristaux sans sous-joints de ceux qui en contiennent, a été vérifiée par diffraction des rayons X en utilisant la méthode de Schulz ([4]). Les cristaux qui apparaissent sans sous-joints au microscope optique donnent des diagrammes semblables à celui de la figure 1, caractéristique d'un cristal ne présentant pas de blocs très désorientés les uns par rapport aux autres. Au contraire, quand l'examen microscopique révèle l'existence de joints de grains de faible désorientation ou de piqûres marquant les points d'émergence de dislocations arrangées en sous-joints (*fig.* 2), le diagramme correspondant a l'aspect représenté par la figure 3.

En conclusion, cette méthode permet la fabrication de monocristaux de magnétite de composition prédéterminée, de bonne perfection et de dimensions notables au moyen d'un appareillage simple. En outre, la préparation de monocristaux de compositions différentes et éventuellement de plus grande taille peut être envisagée par l'emploi de températures et de mélanges gazeux autres que ceux qui ont été utilisés ici.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) G. Vagnard et J. Manenc, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 61, n° 11, 1964, p. 768-776.
([2]) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 798.
([3]) B. Phillips et A. Muan, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1451.
([4]) J. B. Newkirk, *J. Metals*, 1962, p. 662.

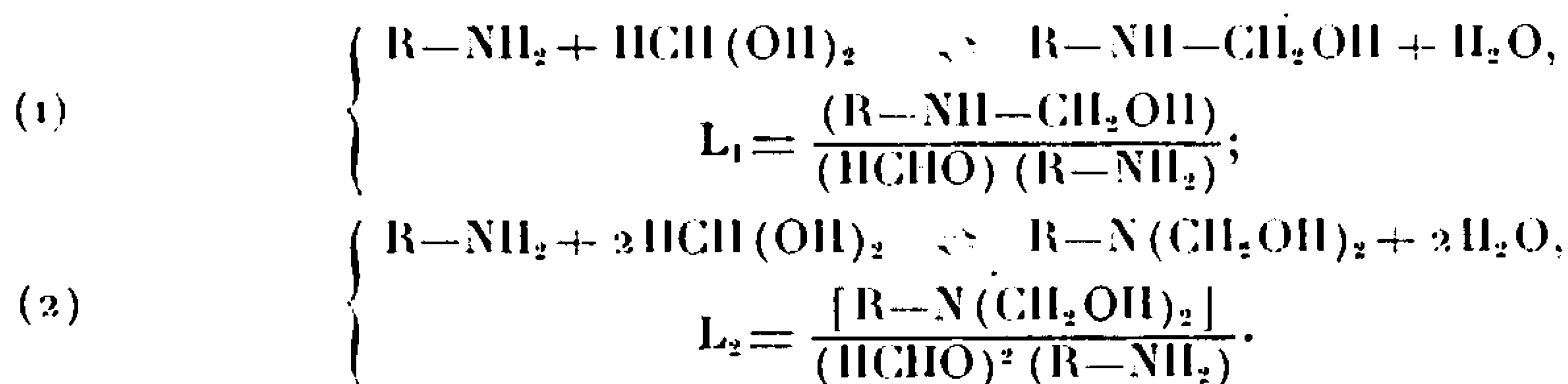
(*Département Oxydation-Rayons X, I.R.S.I.D.,*
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes d'équilibres et les enthalpies des réactions du formaldéhyde avec les aminoacides.* Note (*) de MM. **Pierre-François Féraud** et **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'association L_1 et L_2 du formaldéhyde avec sept acides aminés ont été redéterminées à plusieurs températures et les enthalpies de réaction calculées à partir de ces données. Les entropies de réaction sont sensiblement nulles pour l'addition du premier groupe $—CH_2OH$ et négatives pour la fixation du second. L'encombrement stérique influence fortement les valeurs de ces constantes.

Les réactions de condensation des sels alcalins d'acides aminés avec le formol, qui sont à la base de la méthode de Sorensen de dosage des aminoacides, sont restées assez mal connues malgré la mise au point de French [1].

Dans un travail précédent, l'un de nous [2] a montré que, dans les solutions aqueuses suffisamment concentrées d'acides aminés et de formol, la cyclisation en hexahydrotriazine $(R—N{=}CH_2)_3$ du premier produit de condensation $R—NH—CH_2OH$ se réalisait facilement. Cependant, en solution très diluée en aminoacide ($c < 0{,}01$ M), la quantité de trimère cyclique formé demeure très petite en général et l'on peut utiliser la méthode de Lévy [3] (variation du pH d'une solution tampon d'acide aminé en fonction de la concentration en formol) pour étudier les constantes des équilibres :



$$(1)\quad \begin{cases} R—NH_2 + HCH(OH)_2 \rightleftharpoons R—NH—CH_2OH + H_2O, \\ L_1 = \dfrac{(R—NH—CH_2OH)}{(HCHO)\,(R—NH_2)}; \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} R—NH_2 + 2HCH(OH)_2 \rightleftharpoons R—N(CH_2OH)_2 + 2H_2O, \\ L_2 = \dfrac{[R—N(CH_2OH)_2]}{(HCHO)^2\,(R—NH_2)}. \end{cases}$$

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer non seulement les valeurs de L_1 et de L_2, mais également leur variation avec la température. Cette variation permet le calcul des enthalpies de réaction ΔH_1 et ΔH_2. Dans le cas de quelques aminoacides qui donnent facilement des trimères $(R—N{=}CH_2)_3$, nous avons également mesuré au calorimètre les enthalpies de trimérisation d'après la réaction



$$(3)\quad 3R—NH_2 + 3HCH(OH)_2 \rightleftharpoons (R—N{=}CH_2)_3 + 6H_2O.$$

Le tableau suivant résume nos résultats; les valeurs L_1 et L_2 sont relatives à la température de 20°, ΔH_1 et ΔH_2 sont exprimées en kilocalories par mole d'acide aminé et ΔH_T en kilocalories par mole de trimère.

La précision des mesures est assez faible en raison des extrapolations nécessaires et des erreurs expérimentales inévitables. L_1 et L_2 sont déterminées à 10 % près environ, ΔH_1 à $\pm$ 0,30 kcal/mole et ΔH_T à $\pm$ 2 kcal/mole.

	L_1.	L_2.	ΔH_1.	ΔH_2.	ΔH_T.
α-alanine	23	52	—4,30	— 7,8 ± 1	—30
Méthionine	19,5	40	—4,0	—10,4 ± 1	—28
Leucine	20	45	—4,10	— 9,7 ± 1	—31
Valine	18,8	14	—3,70	— 7,7 ± 1	–
Acide aspartique	15	31	—3,5	— 9,3 ± 1	–
» α-amino-iso-butyrique	2,5	1,3	—3,0	— 8,5 ± 2	–
Phénylglycine	26,5	87	—4,2	—11,7 ± 2	–

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ces chiffres :

1° En ce qui concerne L_1 et L_2, la comparaison avec les résultats antérieurs est satisfaisante. Ramenées à 20°, les mesures récentes de Kallen [1] donnent $L_1 = 23,5$ et $L_2 = 45$ pour l'alanine, 14,5 et 6,5 pour la valine et 22,5 et 39 pour la leucine.

On remarque que l'encombrement stérique au voisinage de la fonction aminée gêne considérablement la fixation de la première molécule de formol et encore plus l'addition de la seconde. Par contre, les facteurs polaires semblent peu intervenir, sauf peut-être dans le cas de la phénylglycine qui montre des constantes L_1 et L_2 anormalement élevées.

2° Les valeurs des enthalpies de réaction ΔH_1 et ΔH_2 peuvent être comparées à celles qu'indique Frieden [1] dans le cas de la leucine. Si les deux valeurs de ΔH_2 concordent sensiblement, nos mesures donnent $\Delta H_1 = -4,10$ au lieu de $-6,2$. Cet écart qui dépasse les erreurs expérimentales est peut-être dû à ce que Frieden n'a pas tenu compte de la possibilité de présence, dans ses mélanges, de trimère $(R—N{=}CH_2)_3$ qui abaisse la valeur de ΔH_1 déduite de la variation des constantes d'équilibres avec la température sans changer notablement la valeur de ΔH_2.

Il convient de noter que la première fixation de formaldéhyde dégage en général moins de chaleur que la seconde dont l'enthalpie correspond à la différence $(\Delta H_2 - \Delta H_1)$.

3° La comparaison des constantes d'équilibres L_1 et L_2 et des enthalpies ΔH_1 et $(\Delta H_2 - \Delta H_1)$ permet le calcul des entropies de réaction ΔS. On constate que si la première fixation de formaldéhyde se produit sans variation d'entropie, par contre, la seconde addition de formol s'accompagne d'une diminution nette d'entropie, de l'ordre de 10 U. E. qui pourrait peut-être s'expliquer par l'établissement plus facile de liaisons hydrogène entre les produits et le solvant qu'entre les réactifs et le solvant. La précision assez faible des mesures de L_2 et de ΔH_2 ne permet cependant pas d'étudier l'influence de la structure de l'aminoacide sur cette variation d'entropie.

Partie expérimentale. — La variation de pH de solutions tampon 0,01 M et 0,005 M d'aminoacide en fonction de la teneur en formol pur est suivie au pH-mètre avec une précision de 0,01 unité, à des températures de 1, 20, 40 et 60°. Dans chaque cas, deux mesures sont effectuées à deux concentrations différentes. Les valeurs de L_1 et de L_2 sont déterminées

graphiquement en calculant pour chaque teneur en formol l'abaissement du pH (ΔpH) et en portant la quantité $10^{-\Delta pH} - 1/F$ en fonction de F (teneur en formol libre). On obtient alors une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées fournit L_1 et dont la pente permet le calcul de L_2.

Deux corrections, en général peu importantes, ont été effectuées :

a. en raison de la formation du composé $R-NH_2^+-CH_2OH$, il est nécessaire de multiplier $10^{\Delta pH}$ par $(1 + L'_1 F)$ où L'_1 représente la constante d'association entre $R-NH_3^+$ et HCHO; sa valeur varie de 0,15 à 0,01 suivant l'acide aminé employé;

b. une seconde correction, parfois nécessaire, tient compte de la teneur en trimère $(R-N=CH_2)_3$. Les calculs assez compliqués seront décrits dans un autre travail; les corrections ainsi réalisées ne dépassent pas en général 5 % des valeurs de L_1 et de L_2 à 20°.

Pour le calcul des entropies ΔS, les constantes L_1 et L_2 ont été multipliées par 55,5 (nombre de molécules d'eau) avant l'emploi de la formule $\Delta G = - RT \log K = \Delta H - T \Delta S$.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) FRENCH, *Advances in protein chemistry*, 2, 1945, p. 289.
(2) PH. LE HÉNAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1965, p. 3113.
(3) M. LÉVY et D. E. SILBERMAN, *J. Biol. Chem.*, 118, 1937, p. 723.
(4) R. G. KALLEN et W. P. JENKS, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 5864.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrophotométrie infrarouge des liaisons pontales hydrogène phénol-halogénoalcanes. Interprétation de l'inversion de la règle de Badger.* Note (*) de MM. **Guy Sellier** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'inversion de la règle de Badger présentée par les associations phénol-halogénoalcanes est expliquée en considérant la variation de la polarité de la liaison O—H et la rehybridation de l'atome d'oxygène lors de la formation de la liaison par pont hydrogène.

Nous nous proposons d'examiner les complexes formés par liaison pontale hydrogène entre le phénol et les dérivés halogénés. Les écarts $\Delta\nu(OH)$ entre les fréquences libre et associée du vibrateur $\nu(OH)$ du phénol fixé sur les divers atomes d'halogène se présentent en effet dans l'ordre inverse de celui que prévoit la règle de Badger ([1]). Cette inversion s'explique grâce à l'évaluation des énergies des liaisons pont-hydrogène ΔH_p par la méthode que nous venons de proposer ([2]).

Les différentes grandeurs thermodynamiques correspondant à l'association du phénol avec trois halogénoalcanes et quatre halogénocyclohexanes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Accepteur.	$\Delta\nu$ (OH) (cm⁻¹).	$-\Delta G_T$ (kcal × mole⁻¹).	$-\Delta S_T$ (cal × mole⁻¹ × deg⁻¹).	$-\Delta H_T$ (kcal × mole⁻¹).	$-\Delta D_{OH}$ (kcal × mole⁻¹).	$-\Delta H_p$ (kcal × mole⁻¹).	K_c (l. mole⁻¹).
n-chlorobutane	58	1,01	4,60	2,38	1,83	4,21	0,46
n-bromobutane	67	0,92	4,03	2,12	2,11	4,23	0,34
n-iodobutane	71	0,85	3,79	1,98	2,24	4,22	0,29
							K_x.
Fluorocyclohexane (*)	51	1,41	4,0	2,6	1,61	4,21	12,4
Chlorocyclohexane (*)	62	0,98	4,5	2,3	1,95	4,25	6,3
Bromocyclohexane (*)	70	0,92	3,4	1,9	2,20	4,10	5,3
Iodocyclohexane (*)	82	0,83	3,9	2,0	2,58	4,58	4,3

(*) Valeurs de Pineau ([3]).

On observe pour les différentes associations une variation des grandeurs caractéristiques du complexe, mais par contre l'enthalpie propre de la liaison pontale ΔH_p reste pratiquement constante.

Il semble donc que l'enthalpie ΔH_p et les déplacements de fréquence $\Delta\nu(OH)$ ne sont pas dus aux mêmes propriétés des molécules.

Remarquons que l'accroissement du déplacement $\Delta\nu(OH)$ s'accompagne d'une exaltation de l'intensité intégrée ($B = 2{,}303\, K \varepsilon_a^a \Delta\nu_a^{1/2}$) du vibrateur $\nu(OH)$ associé. La valeur de $B \times 10^{-4}$ exprimée en $mole^{-1}.l.cm^{-2}$ passe de 2,24 pour le chlorobutane, à 3,01 pour le bromobutane et 3,54 pour l'iodobutane.

Tsubomura [4] attribue l'accroissement de l'intensité de la bande $\nu(OH)$ associée à la contribution d'une structure *p* dite de « transfert de charge ». La fonction d'onde de la liaison par pont hydrogène peut s'écrire

$$\psi = a\psi_N + b\psi_p,$$

avec $a^2 + b^2 = 1$. ψ_N correspond à la structure $O-H\ldots X$ et ψ_p à $O^-\ldots H-X^+$. Lors de l'association du phénol sur l'atome d'iode (le plus polarisable des atomes d'halogène) le pourcentage de structure *p* est le plus grand, c'est-à-dire que le caractère covalent de la liaison $H\ldots X$ est le plus marqué. La densité électronique restant pratiquement constante au voisinage de l'atome d'hydrogène mais variant près de l'atome d'oxygène, l'écart ΔX de la relation de Shomaker et Stevenson [5] est minimal quand le groupement $O-H$ est lié à un atome d'iode. C'est donc dans ce cas que la distance interatomique $O-H$ est la plus grande. Cette distance diminue progressivement pour les associations avec les atomes de brome, de chlore et de fluor, fixés sur des radicaux organiques.

D'autre part, depuis les travaux de Bent [6], il est établi qu'en absence d'effet stérique, la substitution dans un enchaînement $A-B-C$ de l'atome C par un atome plus électronégatif diminue la distance $A-B$. Cette décroissance correspond à l'augmentation du caractère *s* de cette liaison. On peut donc penser que plus l'atome accepteur du proton est électronégatif, plus le caractère *s* de la liaison $O-H$ augmente au détriment de la liaison $H-X$. Le caractère *s* de cette liaison OH est donc prépondérant dans le complexe formé avec les dérivés chlorés et décroît en passant aux dérivés bromés puis iodés. La liaison $O-H$ étant d'autant plus courte que son caractère *s* est plus fort on retrouve l'ordre des longueurs de liaison établi à partir de la théorie de Tsubomura.

La constante de force d'un vibrateur, qui est inversement proportionnelle à la distance interatomique, est par contre directement proportionnelle au nombre d'onde du maximum d'absorption de la vibration de valence. Ce nombre d'onde est donc minimal dans les complexes $O-H\ldots I$ et augmente en passant aux complexes $O-H\ldots Br$ puis $O-H\ldots Cl$, ce qui explique que l'écart $\Delta\nu(OH)$ croît dans l'ordre des électronégativités décroissantes [7].

L'étude simultanée des déplacements de fréquence et des variations d'intensité intégrées qui apparaissent lors de la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle du phénol et les atomes d'halo-

gène d'halogénures organiques, nous permet donc d'expliquer l'inversion de la règle de Badger présentée par ces associations moléculaires.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) R. M. Badger et S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 839.
(2) G. Sellier et B. Wojtkowiak, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(3) P. Pineau, *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(4) H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, 23, 1955, p. 2130 et 24, 1956, p. 927.
(5) V. Shomaker et D. P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 37.
(6) H. A. Bent, *J. Phys. Chem.*, 33, 1960, p. 1258.
(7) Une démonstration plus détaillée sera publiée prochainement.

(Laboratoire de Spectrochimie, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes potentiodynamiques obtenues dans des bains à base de cryolithe naturelle fondue à 1025°C.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Louis Mas**, présentée par M. Paul Pascal.

Une tension stabilisée variant linéairement dans le temps est appliquée entre un creuset en graphite (contenant de la cryolithe fondue) servant de cathode et une anode cylindrique plongeant dans le bain. L'enregistrement de l'intensité du courant traversant le bain permet de montrer que l'effet d'anode est une passivation électrochimique : les accidents des courbes obtenues montrent que cette passivation se fait et se défait par étapes successives. La couche d'effet d'anode [(1), (2), (3)] serait donc une couche de passivation.

Le montage expérimental comprend un four avec régulateur de température dans lequel est introduit un creuset contenant le bain à étudier (ici 65 g de cryolithe naturelle seule ou additionnée de divers fluorures) suivant une technique déjà décrite [(1), (2)]. Le creuset en graphite constitue

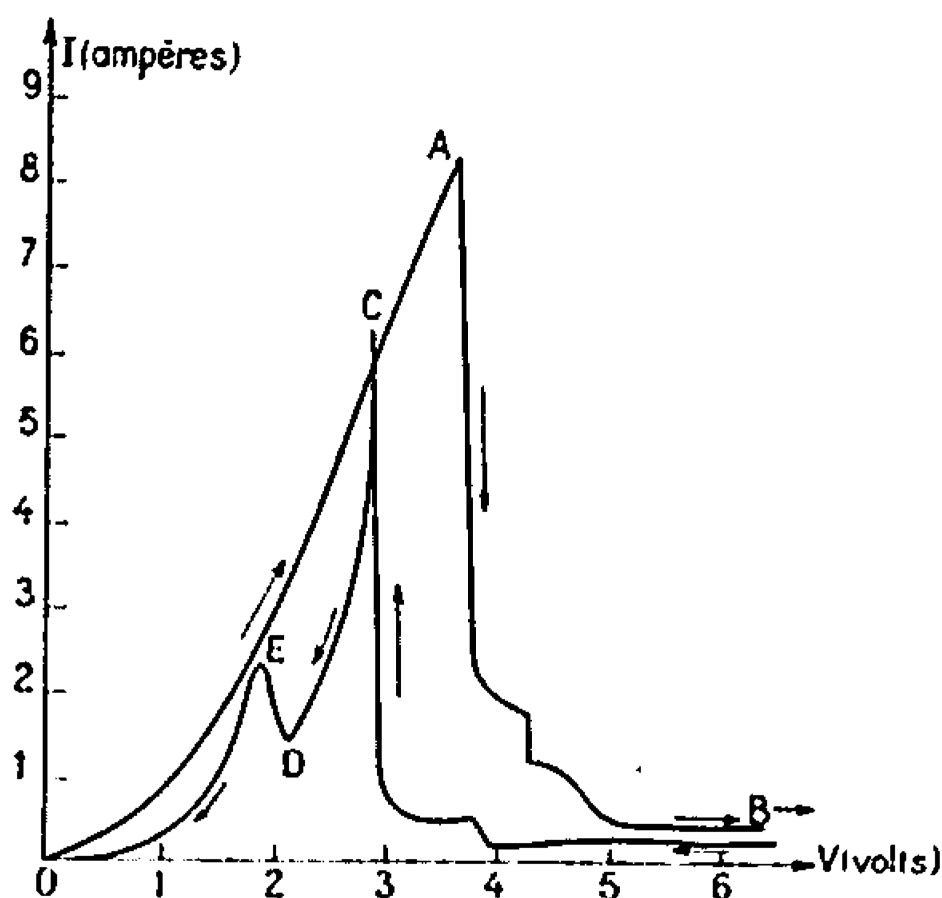


Fig. 1.

l'une des électrodes, l'autre électrode étant un cylindre de graphite de 16 mm de diamètre, creux, dans lequel se loge le protège-couple. Les électrodes sont reliées à un potentiostat « Tacnssel ASA 10 » d'une puissance maximale de 100 W couplé à un ensemble pilote EP 3 permettant de faire varier linéairement dans le temps la tension appliquée de 0 à 10 V (avec une intensité maximale de 10 A) ou de 0 à 20 V (avec une intensité maximale de 5 A) : les vitesses obtenues avec le moteur que nous avons utilisé étaient respectivement de 1 et 2 V/mn sur les deux calibres. L'enregistrement de l'intensité du courant traversant la cellule d'électrolyse est assuré par un appareil « Graphirac Sefram », galvanomètre à suiveur de spot.

Pour atteindre l'effet d'anode sans dépasser la puissance maximale du potentiostat, nous avons dû opérer avec le creuset utilisé comme cathode, ce qui permet d'avoir une densité anodique de courant plus grande.

La figure 1 donne l'allure de la variation de l'intensité du courant I en fonction de la tension appliquée V aux bornes de la cellule : les flèches indiquent les courbes obtenues à l'aller, pour des tensions croissantes (vitesse : 1 V/mn), parcours OAB, et au retour, parcours CDEO, pour des tensions décroissant avec la même vitesse. La chute brusque du courant au point A correspond au déclenchement de l'effet d'anode, la brusque remontée du courant au point C correspond à la cessation de l'effet d'anode. Les courbes à l'aller présentent une dispersion beaucoup plus grande que les courbes de retour.

Nous avons alors suivi un mode opératoire un peu différent : la tension aux bornes est montée rapidement de 0 à 10 V puis, par changement de

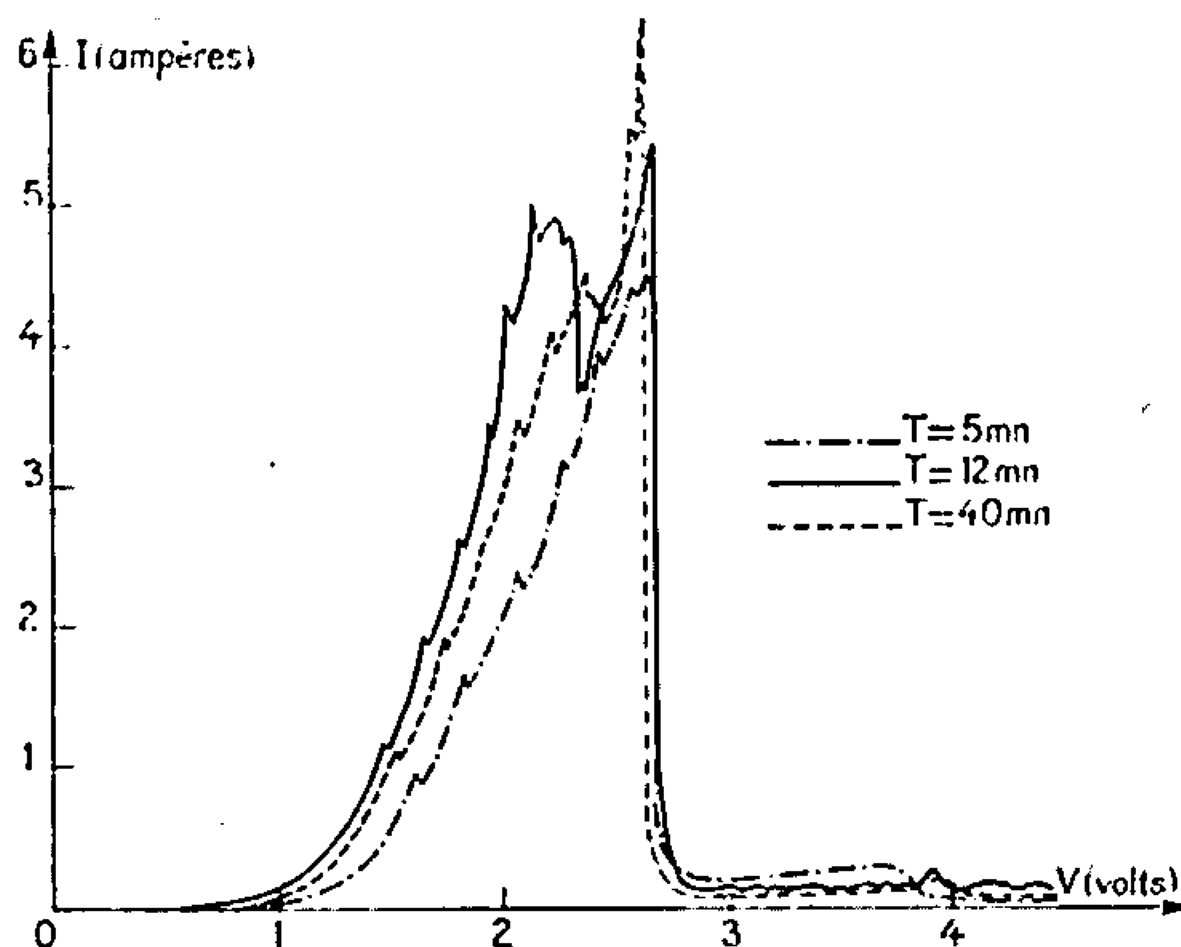


Fig. 2.

calibre, à 20 V (il faut 10 s pour passer ainsi de 0 à 20 V) et on laisse cette tension appliquée pendant un temps T; ensuite on redescend de 20 à 12 V à la vitesse de 2 V/mn, on change de calibre, ce qui fait passer instantanément la tension à 6 V et la vitesse à 1 V/mn et l'on enregistre alors l'intensité I du courant traversant la cellule d'électrolyse. Les figures 2 et 3 représentent des enregistrements obtenus en suivant ce mode opératoire.

La figure 2 donne des courbes correspondant à des temps T variables de 5 à 40 mn. Pour 12 mn et au-dessus jusqu'à 60 mn, on retrouve la forme générale de la partie CDEO de la figure 1. On observe successivement le long de ces courbes et dans le sens des temps croissants : une impulsion d'intensité pour $3,8 \pm 0,1$ V, avant que ne cesse l'effet d'anode, une remontée du courant correspondant à la cessation de l'effet d'anode (points analogues au point C de la figure 1) pour une tension de $2,64 \pm 0,2$ V, des points analogues au point D de la figure 1 pour une tension de $2,23 \pm 0,15$ V; les points analogues au point E ont des abscisses croissantes tendant vers une limite d'environ 2,1 V pour T assez grand. Si T n'est que de 5 mn, les points D et E de la figure 1 disparaissent et l'on va de C à O presque

régulièrement : l'adjonction de fluorure d'aluminium ou de fluorure de baryum agit dans le même sens comme on le voit figure 3 (les bains ont toujours une masse totale de 65 g mais avec respectivement 15 % en poids d'AlF_3 ou 20 % de BaF_2, avec, dans les deux cas, T = 15 mn). L'adjonction de fluorure de calcium (non représentée ici) donne un résultat analogue.

La figure 1 montre que l'effet d'anode est une passivation au sens général du terme ([3]) et c'est là le résultat le plus important de ces expériences. La passivation électrochimique des métaux dans l'électrolyse des solutions aqueuses se traduit par la formation d'une couche peu conductrice sur l'anode métallique. Ceci est donc un argument supplémentaire en faveur de l'existence effective d'une couche d'effet d'anode [([1]), ([4])]. Les courbes des figures 2 et 3 ont des caractères communs : on retrouve partout une impulsion d'intensité pour une tension de 3,8 V qui correspond à un

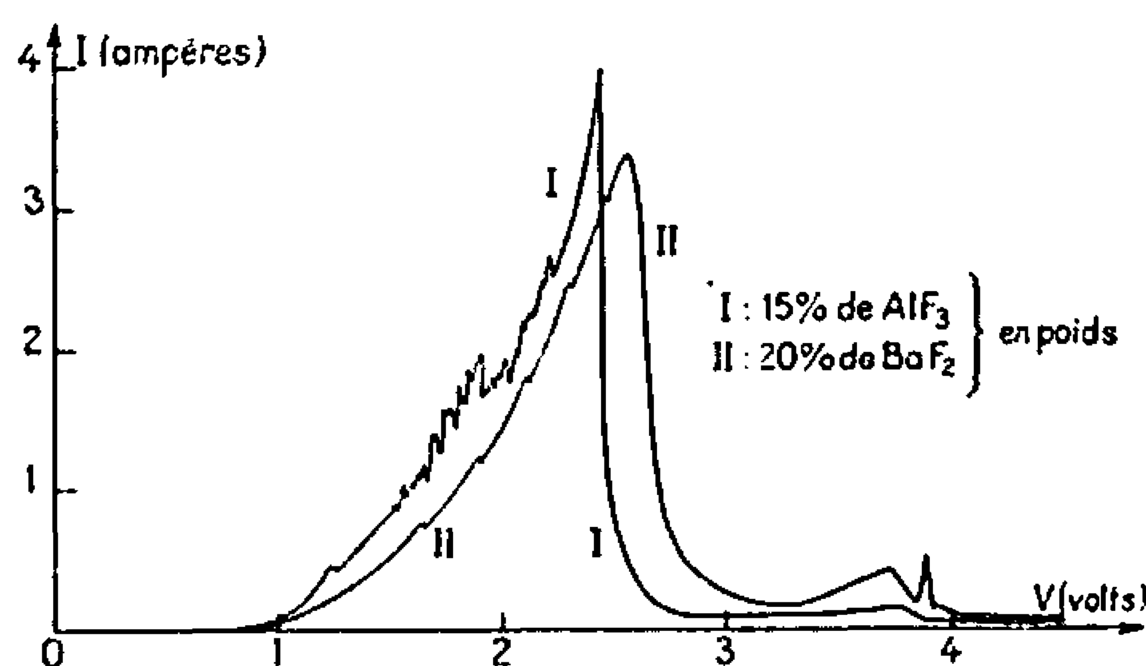


Fig. 3.

affaiblissement, ou à une réorganisation ou même à un changement de nature de l'effet d'anode. Elle pourrait aussi être due à un changement de la nature des anions libérés. La remontée brutale d'intensité qui apparaît pour 2,64 V serait due à la destruction partielle ou totale de la couche d'effet d'anode avec aussi, décharge d'ions oxygénés à l'anode dont le potentiel ne serait plus suffisant pour permettre la décharge d'ions fluorés ([1]). Enfin l'existence d'un pic de courant (points analogues au point E de la figure 1) montre que, ou bien la couche d'effet d'anode n'est pas complètement détruite lorsque le potentiel décroît en dessous de 2,64 V, ou bien que la nature des anions déchargés change une fois de plus.

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) P. Mergault, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.
([2]) A. Ahmadi, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1962.
([3]) T. P. Hoar, *The anodic behaviour of metals*, dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 2, Ed. J. O'M. Bockris, Butterworths, Londres, 1959, p. 262-342.
([4]) P. Mergault, A. Rimsky et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1469.

(*Laboratoire de Physique générale*, Tour 12, 3e étage,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Effets antagonistes du nickel et du gallium sur la stabilité des phases* AuCuI *et* AuCuII *et sur la longueur des périodes antiphases* II. Note (*) de M. **Jean Hertz**, présentée par M. Jean Laval.

L'étude comparée des alliages $AuCu_3$, $AuCu_{0,90}Ni_{0,10}$, $AuCu_{0,95}Ni_{0,05}$ et AuCu révèle que la formation des antiphases périodiques II est liée à une importante anomalie énergétique de la phase binaire AuCuI. Dans le cadre de la théorie de Pauling, nous attribuons ces faits à un excédent de donneurs d'électrons, que réduit la substitution du nickel au cuivre et qu'accentue, au contraire, celle du gallium.

La figure 1 montre que, conformément aux hypothèses énergétiques de Gorsky-Bragg et Williams [(1), (2)], l'enthalpie de formation, ΔH_F, des alliages $AuCu_3$ et $AuCu_{1-x}Ni_x$, varie linéairement, dans la totalité du domaine d'existence de la phase unique I, en fonction du carré S^2 de leur degré d'ordre [(3), (4), (5)]. Par contre, dans le cas du binaire AuCu, la courbe expérimentale traduit un processus de mise en désordre plus complexe. Nous rapprochons cette observation du fait que, parmi ces quatre alliages, seul AuCu donne des antiphases périodiques AuCu II dont le domaine d'existence se situe entre celui de la phase α désordonnée à grande distance et celui de la phase I. Dans le cadre de la théorie de la liaison métallique de Pauling et de son application, par Hultgren, aux phases AuCu I et $AuCu_3$ I (6), nous considérons l'or comme donneur et le cuivre comme accepteur d'électrons. Le nickel, moins riche en électrons de valence que le cuivre, a un caractère accepteur plus prononcé que celui-ci. La figure 1 confirme que l'équilibre du transfert électronique est bien réalisé pour les trois alliages riches en accepteurs ($AuCu_3$, $AuCu_{0,9}Ni_{0,1}$, $AuCu_{0,95}Ni_{0,05}$), mais montre également que, dans le cas du binaire AuCu, le passage en phase II est précédé par des perturbations énergétiques de la phase I. Le supplément de stabilité qu'acquiert l'alliage par son passage en phase II peut s'expliquer si l'on admet que l'excédent d'électrons dû au défaut d'atomes accepteurs se porte sur les plans de jonction des antiphases.

Pour vérifier cette hypothèse, nous accentuons l'excédent d'électrons en substituant des atomes de gallium aux atomes de cuivre de l'alliage équiatomique AuCu. Le diagramme des transformations en phase solide de ces alliages (7) montre que le gallium réduit le domaine d'existence de la phase I comme le nickel réduit celui de la phase II [(3), (8)] et, au contraire, étend et dédouble le domaine de la phase II tout en introduisant une nouvelle structure ordonnée à grande distance que nous avons appelée AuCu III (7).

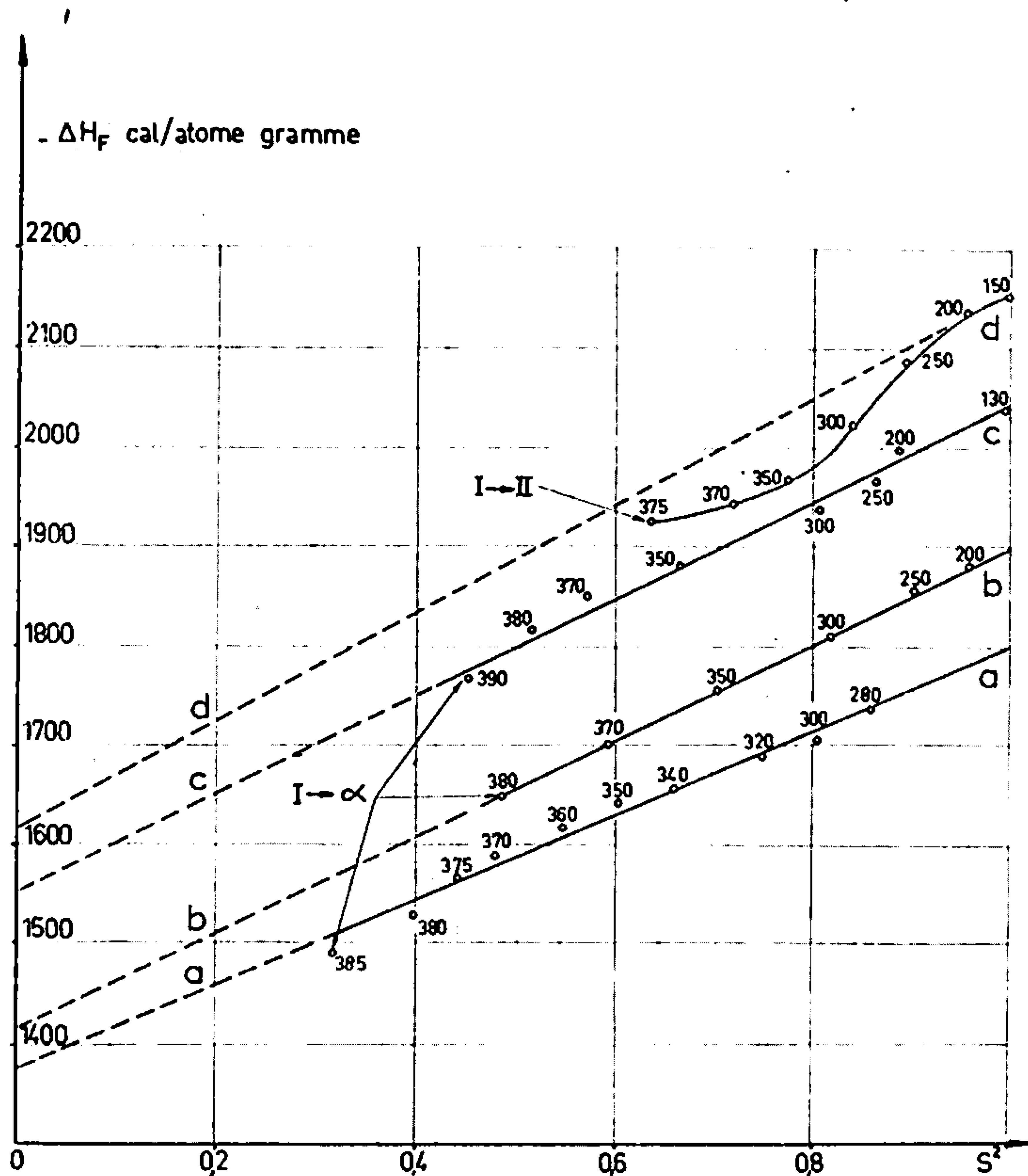


Fig. 1. — Validité de l'hypothèse énergétique de Gorsky-Bragg et Williams pour les alliages : (*a*) $AuCu_3$; (*b*) $AuCu_{0,9}Ni_{0,1}$; (*c*) $AuCu_{0,95}Ni_{0,05}$; (*d*) AuCu, pris tous en phase unique ordonnée I. L'alliage AuCu qui est le seul à donner des écarts importants à la loi linéaire est également le seul à donner des antiphases II au lieu de la phase α désordonnée.

Pour interpréter la longueur Mb de la période de la structure antiphase II dans la direction [0, 1, 0], nous attribuons, schématiquement, aux diverses liaisons les covalences de Pauling n suivantes :

a. entre deux atomes appartenant l'un et l'autre à un plan (0, 1, 0) de jonction d'antiphases, Au-Au, $n = 1/2$; Au-Cu, $n = 1/4$; Cu-Cu, $n = 1/4$;

b. entre deux atomes dont l'un au moins n'appartient pas à un plan de jonction, comme dans le modèle de Hultgren de la phase I ([6]), Au-Au, $n = 1/2$; Au-Cu, $n = 1/2$; Cu-Cu, $n = 1/4$.

Dans ce modèle, la condition de conservation à la jonction du rapport c/a des paramètres cristallins est satisfaite ([7]). Les valences des atomes des plans (0, 1, 0) de jonction sont alors : 5,5 pour l'or et 4,5 pour le cuivre. On retrouve la valence normale de l'or; le cuivre, au contraire, est bien

accepteur d'un électron. Désignons par Z le numéro atomique moyen des atomes accepteurs (Cu, Ni ou Ga) dans l'alliage et par Z_0 la valeur de ce paramètre pour laquelle l'excédent électronique serait nul. L'excédent électronique accumulé entre les plans de jonction est $(M - 2)(Z - Z_0)$. Il sature en électrons les cuivres des deux plans de jonction :

$$(M - 2)(Z - Z_0) = 2. \qquad (1)$$

L'étude du binaire donne $M = 10$, soit $Z_0 = 28{,}75$.

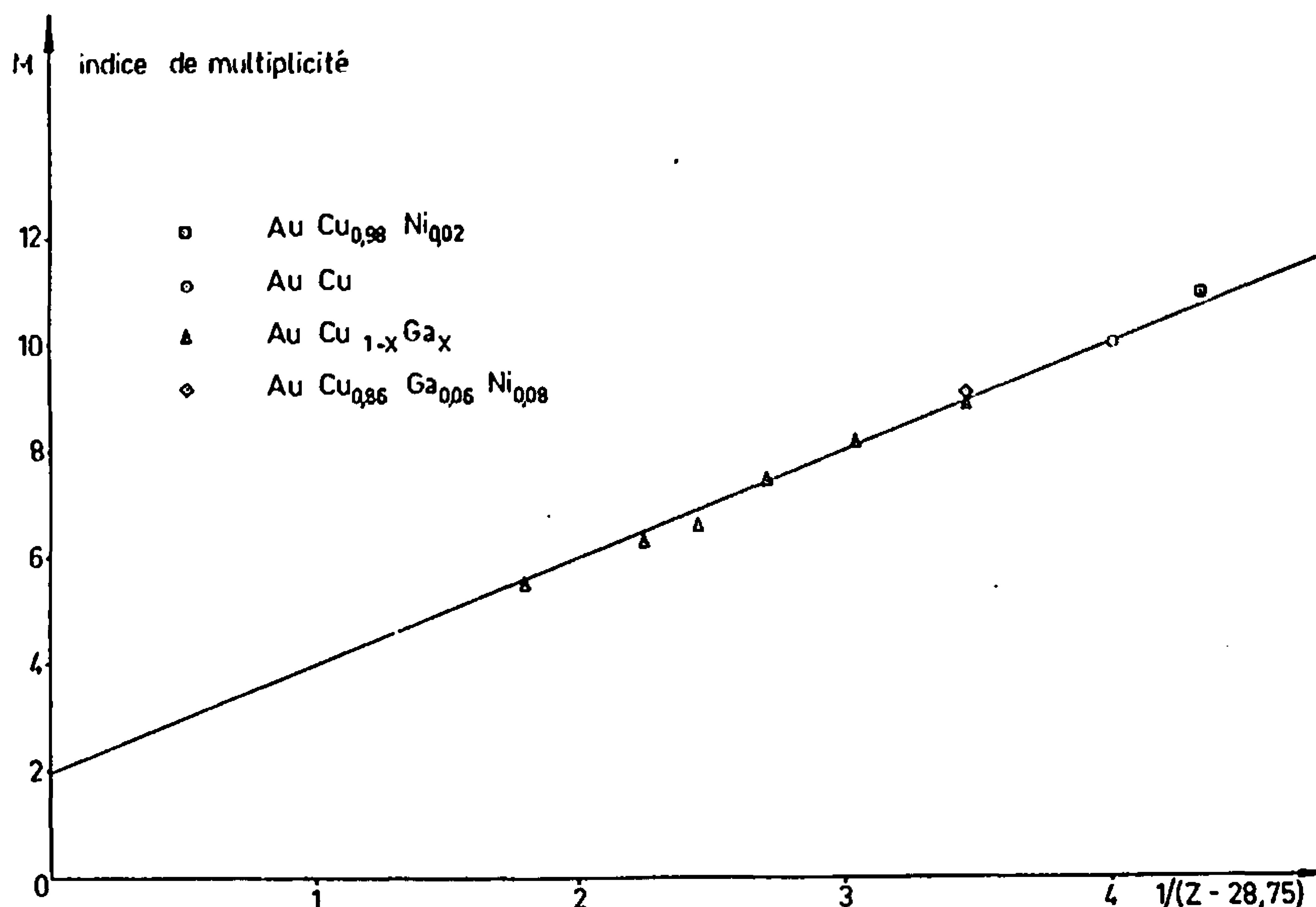


Fig. 2. — Position des points expérimentaux représentant neuf alliages binaire, ternaires ou quaternaire en coordonnées homographiques $1/(Z - 28{,}75)$, M, par rapport au graphe de l'équation (1). Z est le numéro atomique moyen des petits atomes (Cu, Ni, Ga) et M la période antiphase.

La figure 2 représente, en coordonnées homographiques, les positions des valeurs que nous avons obtenues pour neuf alliages par rapport au graphe de l'équation (1).

D'autre part, une étude systématique de la période antiphase M des alliages $Au_{1-x}Ag_xCu$ n'a révélé aucune variation importante de ce paramètre [7], ce qui confirme que la substitution, aux atomes d'or, d'atomes de même taille et de même valence de Pauling, ne modifie pas l'excédent électronique de l'alliage.

Ce schéma, qui ne tient pas compte des variations du degré d'ordre à grande distance dans les phases I et II, ne permet pas de prévoir les

domaines de stabilité respectifs de ces phases dans les alliages où elles coexistent. C'est ainsi que dans l'alliage quaternaire $AuCu_{0,86}Ga_{0,06}Ni_{0,08}$ nous observons de nombreuses températures d'inversion de stabilité.

(*) Séance du 5 juin 1967.
(1) W. Gorsky, *Z. Phys.*, 50, 1928, p. 64.
(2) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, 145 A, 1934, p. 699 et 151 A, 1935, p. 540; E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, 152 A, 1935, p. 231.
(3) M. Gantois, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3629; 257, 1963, p. 2104 et 259, 1964, p. 1829; M. Gantois et A. Pianelli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3995.
(4) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2098 et 262, série C, 1966, p. 1652.
(5) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1539 et 263, série C, 1966, p. 363.
(6) R. Hultgren, *J. Metals. Trans. A.I.M.E.*, 1957, p. 1240.
(7) J. Hertz, *Thèses Sciences*, Nancy, avril 1967.
(8) M. Gantois, *Thèses Sciences*, Nancy, mars 1966.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences associé au C.N.R.S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase orthorhombique* UMo_2O_8. Note (*) de M[lle] **Paulette Pailleret**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination récente de la structure cristalline de la phase MoV_2O_8 [(1), (2)] nous a incitée à étudier également celle de la phase UMo_2O_8, dont l'existence a été signalée par Kovba et Trunov (3).

Nous avons préparé des monocristaux de cette phase par chauffage à 800° d'un mélange des oxydes MoO_3 et UO_2 en tubes scellés sous vide.

Les données cristallographiques ont été déterminées sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg des strates $(h0l)$, $(h1l)$ et $(h2l)$. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 20{,}08 \text{ Å}, \qquad b = 7{,}32 \text{ Å}, \qquad c = 4{,}11 \text{ Å}.$$

Le volume de la maille est de 604 Å³. La densité pycnométrique dans le bromoforme $d = 6{,}13$ conduit à un nombre de groupements formulaires $Z = 4$.

L'existence des seules réflexions

$$\begin{aligned} h &= 2n \quad \text{pour } (h0l), \\ h &= 2n \quad \text{»} \quad (h00), \\ k &= 2n \quad \text{»} \quad (0kl), \\ h + k &= 2n \quad \text{»} \quad (hk0) \end{aligned}$$

est compatible avec la loi d'extinction systématique du groupe P *ban*-D_{2h}^4-(*mmm*).

Tableau I.

Atomes.	Positions de Wyckoff.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å²).
U.........	4 *g*	0,764 2	0	0	0,69
Mo........	8 *m*	0,910 4	0,746 0	0,092 5	0,63
O_1........	4 *h*	0,764 9	0	0,500	1,82
O_2........	4 *i*	0	0,262 0	0	2,02
O_3........	4 *g*	0,375 6	0	0	1,90
O_4........	4 *g*	0,396 6	0,500 0	0	1,96
O_5........	8 *m*	0,306 0	0,250 0	0,991 0	1,85
O_6........	8 *m*	0,904 0	0,765 0	0,516	1,97

Les densités ont été mesurées au microdensitomètre optique et corrigées des facteurs physiques et géométriques. Les très faibles dimensions du cristal employé (R = 2/100 mm) justifient que nous n'avons pas fait de correction d'absorption, malgré le coefficient élevé :

$$\mu = 1380 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } \lambda K_\alpha\text{Cu} \qquad \text{et} \qquad \mu R = 2{,}76.$$

Les projections de Patterson suivant $\vec{b}$ ainsi que les sections de Patterson $P(u, v_0, w)$ mettent en évidence les vecteurs interatomiques $\overrightarrow{\text{U-U}}$ et $\overrightarrow{\text{Mo-Mo}}$ pour $v_0 = 0$ et $\overrightarrow{\text{U-Mo}}$ pour $v_0 = 1/4$ et permettent de donner une hypothèse des atomes lourds.

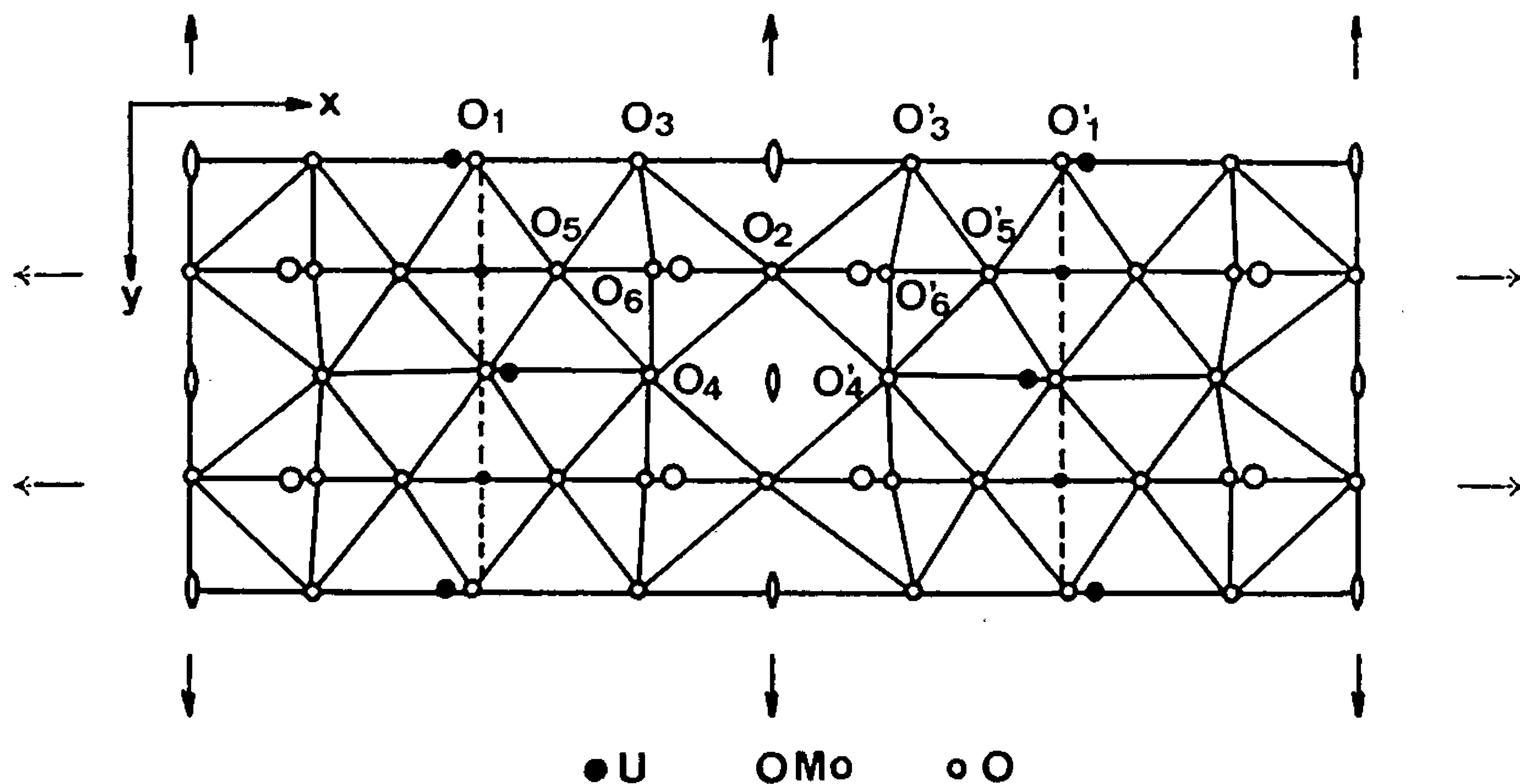


Fig. 1.

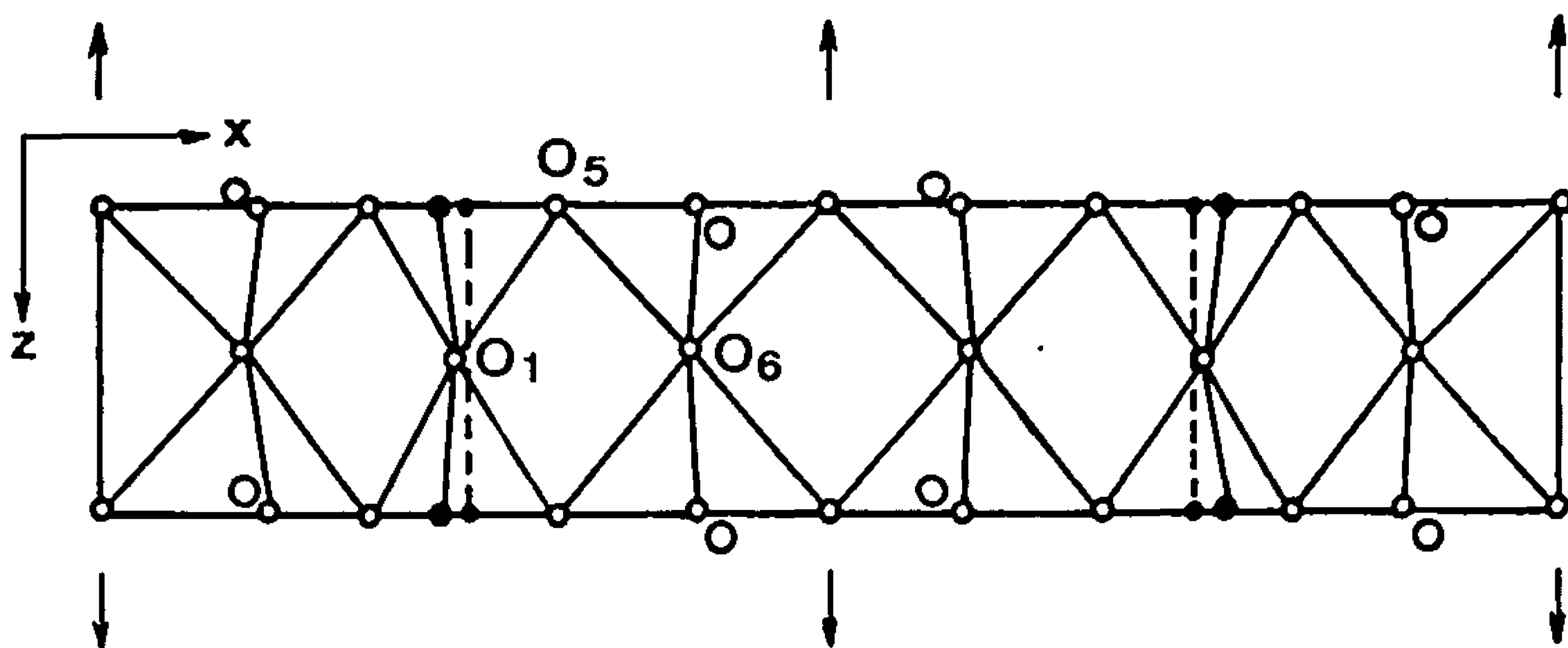


Fig. 2.

Un affinement sur ordinateur « C. D. C. 3600 » selon un programme procédant par essais et retouches ([4]) pour les 63 réflexions de la strate $(h0l)$ a donné un facteur de reliabilité $R = \left(\sum |F_o - F_c|\right) / \sum |F_o|$ de 0,15. Les facteurs de structure dans ce programme ont été calculés en tenant compte de la diffusion anomale.

L'affinement a été poursuivi à trois dimensions en considérant les facteurs de structure d'indices $h1l$ et $h2l$, le facteur de reliabilité était alors de 0,16.

Dans une dernière étape nous avons essayé d'introduire les 32 atomes d'oxygène et nous avons affecté tous les atomes de coefficients d'agitation thermique isotropes et indépendants. La valeur finale du coefficient de reliabilité est restée égale à 0,16.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont groupés dans le tableau I.

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la maille sur les plans (001) et (010).

TABLEAU II.

	Å.		Å.		Å.
U-U........	3,70	$Mo-O_2$......	1,79	O_1-O_5......	2,87
Mo-Mo......	3,68	$Mo-O_3$......	1,92	O_2-O_6......	2,86
U-Mo........	3,49	$Mo-O_5$......	2,13	O_3-O_6......	2,89
$U-O_1$........	2,06	$Mo-O_6$......	2,08	O_4-O_5......	2,59
$U-O_4$........	2,65	O_1-O_3.......	3,45	O_4-O_6......	2,80
$U-O_5$........	2,01	O_1-O_4.......	3,32	O_2-O_4......	2,80

Les atomes de molybdène sont au centre d'octaèdres déformés, aux sommets desquels se placent les atomes d'oxygène. Tandis que l'uranium présente la coordinence 8 et se trouve situé au centre d'une bipyramide dont la base est un hexagone non régulier.

Les distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau II.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) H. EICK et L. KIHLBORG, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1658.

(2) P. PAILLERET, J. BORENSZTAJN, W. FREUNDLICH et A. RIMSKY, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1131.

(3) L. M. KOVBA et V. K. TRUNOV, *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. II, Khim., 19 (6), 1964, p. 32.

(4) J. BORENSZTAJN, *Thèse*, Paris, 1967, n° C. N. R. S. A. O. 1121.

(*Laboratoire de Chimie minérale*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. La liaison* S—N *des thioimines cycliques.* Note (*) de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié le rapport des fréquences infrarouges des vibrations de valence ν(S—N) avec la longueur de liaison *d*(S—N), l'indice d'oxydation du soufre et le degré de liaison S—N, dans les thioimines minérales cycliques à huit maillons. L'exaltation de la fréquence infrarouge ν(S—N) des divers termes de la série est une fonction pratiquement linéaire de la longueur de liaison *d*(S—N); ce paramètre se rattache lui-même à la variation de l'indice d'oxydation moyen du soufre; I. O. (S) qui s'accroît avec le nombre d'atomes d'azote du cycle. Le degré de liaison soufre-azote D. L. (S—N) est, de même dans ces composés, une fonction linéaire de l'indice d'oxydation, I. O. (S); il révèle que la nature de liaison S—N est en fait réalisée par des électrons π délocalisés qui confèrent en particulier au cycle $S_4N_4H_4$ un net caractère aromatique.

L'indice moyen d'oxydation du soufre I. O. (S) des composés thiazyle actuellement connus est une donnée chimique de grande valeur qui fournit de précieux renseignements sur la nature de la liaison S—N. En effet, pendant l'hydrolyse de ces composés, les charges protoniques se fixent toujours sur l'azote et jamais sur le soufre; en conséquence, la liaison S—N exige que l'atome de soufre agisse comme donneur d'électrons; d'autre part, la radiocristallographie nous apprenant que tous les atomes de soufre du cycle sont équivalents dans l'immense majorité de ces composés, il est alors évident que la charge positive globale a une répartition uniforme parmi les divers atomes de soufre constitutifs du cycle. La valeur de la charge de chaque atome de soufre est ce qu'on a accordé d'appeler son indice d'oxydation moyen; I. O. (S).

Tableau I.

Composé.	I.O. (S).	D.L. (S—N).	*d*(S—N) (Å).	ν(S—N) (cm⁻¹).	$\widehat{S—N—S}$ (°).	Bibliographie.
S_7NH	+0,286	1,20	1,702	807	113,3	(5)
$S_6N_2H_2$-1.5............	+0,670	1,26	1,691	815	120,3	(5)
$S_5N_3H_3$-1.3.5.........	+1,200	1,33	1,676	823	121,5	(1)
$S_4N_4H_4$..............	+2,000	1,40	1,666	826	123,2	(4)
S_4N_4	+3	1,50	1,630	–	–	(2)
$S_3N_3Cl_3$..............	+4	1,70	1,605	–	–	(3)
α-$S_3N_3O_3Cl_3$	+6	1,90	1,564	–	–	(6)

On le détermine pratiquement en faisant réagir l'acide iodhydrique anhydre sur le composé thiazyle à étudier, mis en solution dans l'acide formique pur; après réaction, on titre l'iode libéré dans la réduction de

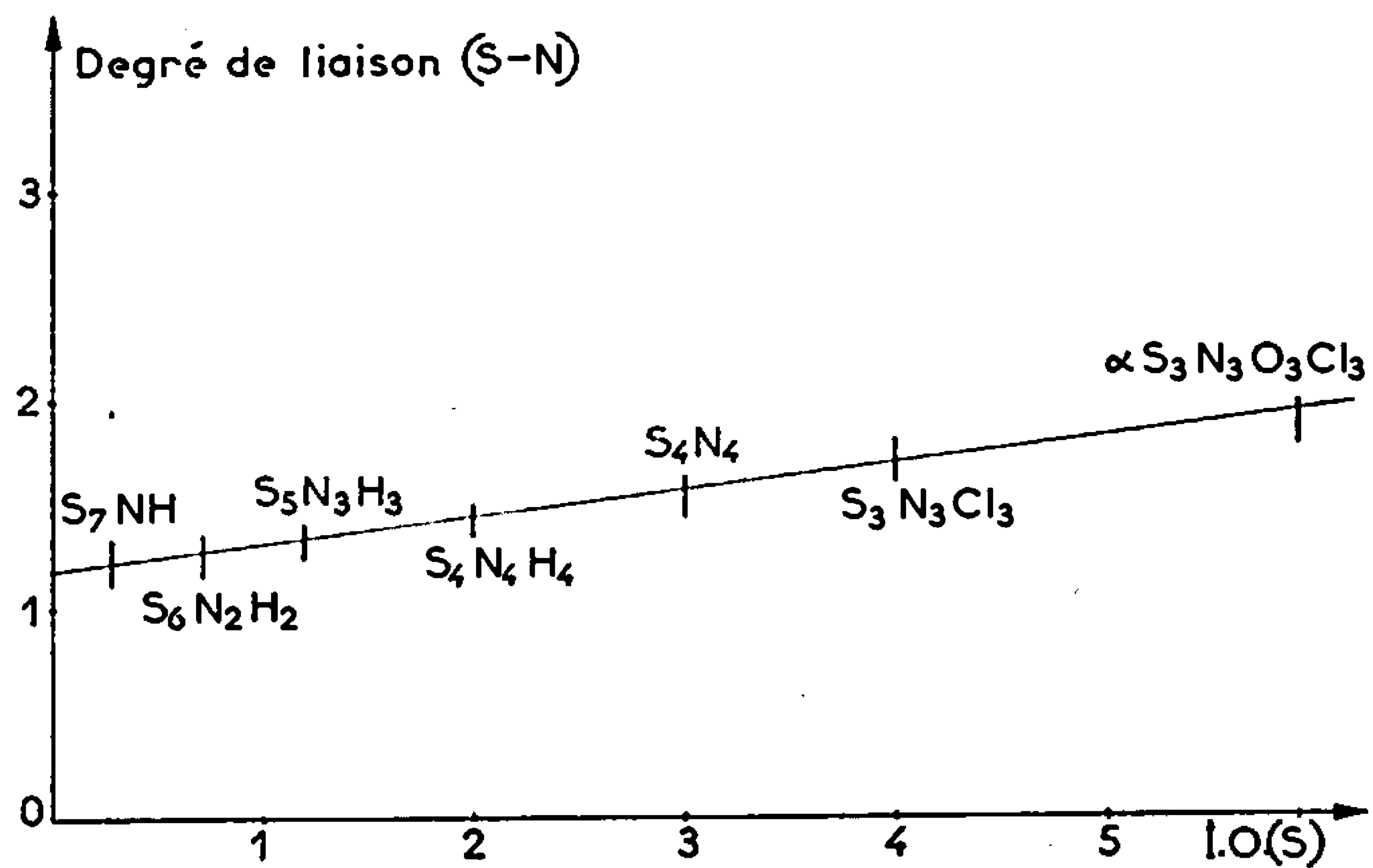


Fig. 1.

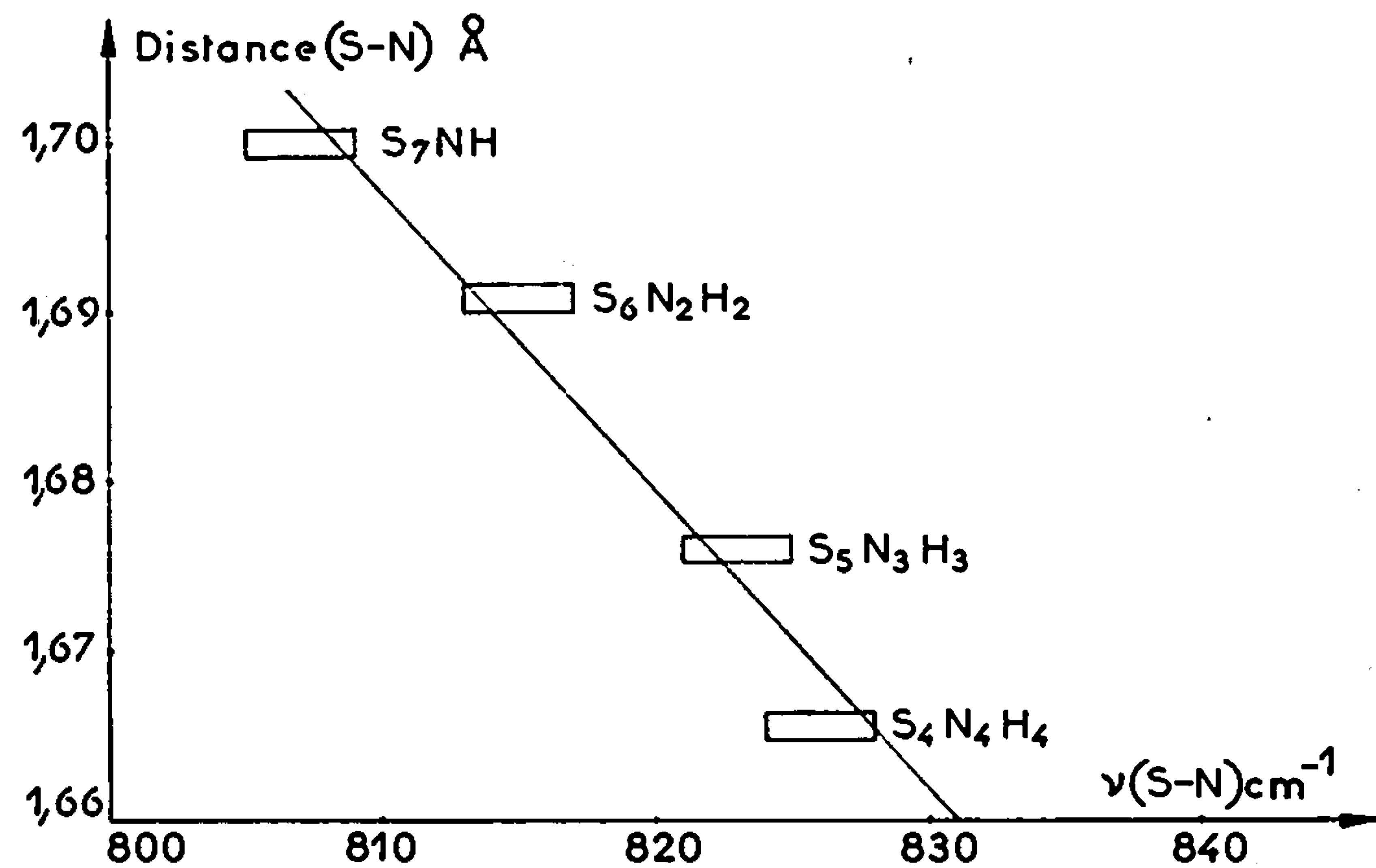


Fig. 3.

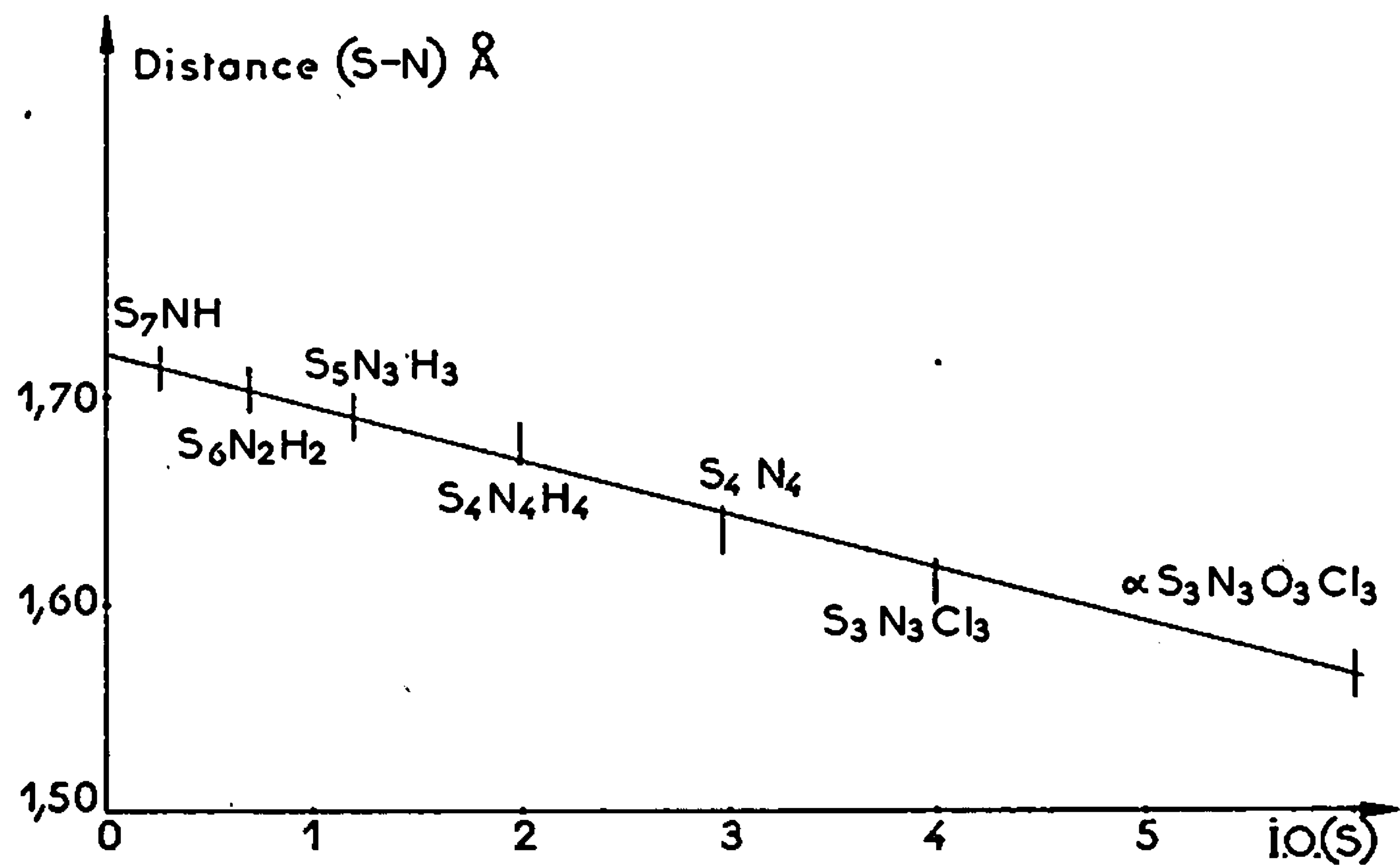


Fig. 2.

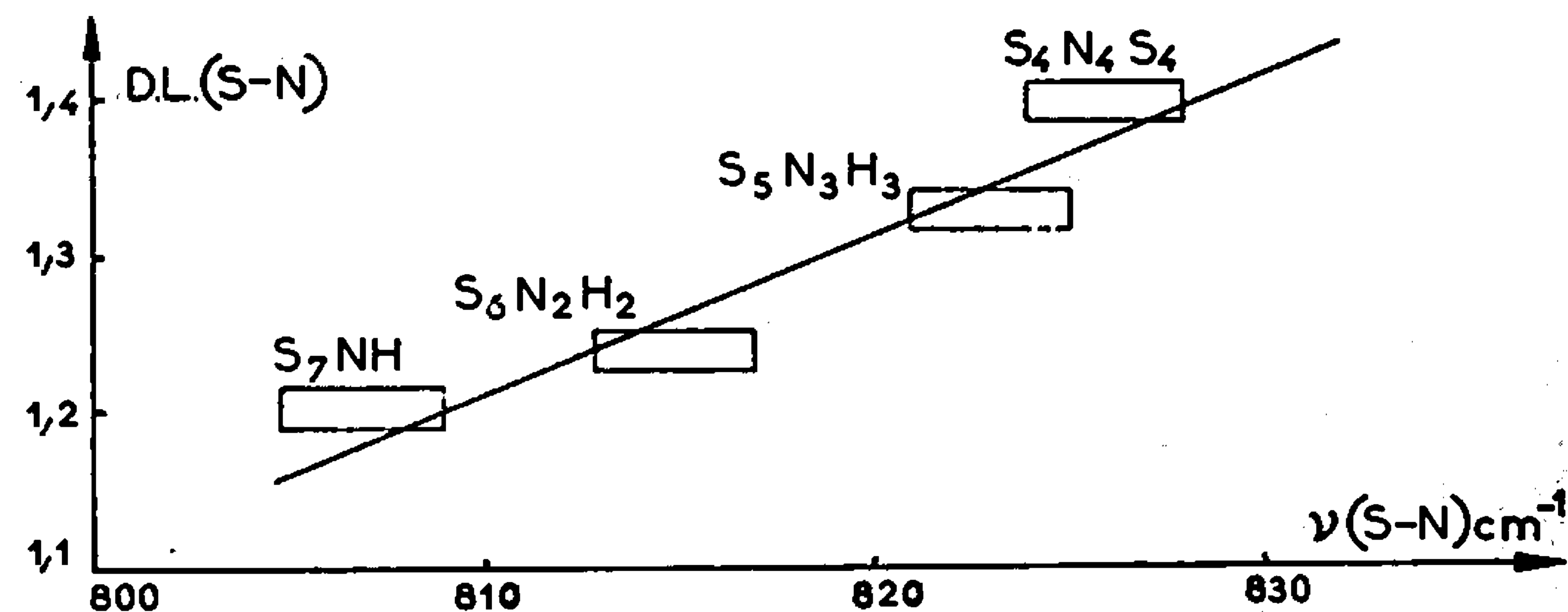


Fig. 4.

la liaison S—N, par le thiosulfate de sodium normalisé. Exemple :



$$S_4N_4 + 12\,\overset{+}{H}.\bar{I} \rightarrow 4\,NH_3 + 4\,S^0 + 12\,I^0.$$

Les quatre atomes de soufre du S_4N_4 ont donc fixé 12 charges négatives de l'ion I^- qui devient de ce fait 12 I^0, l'indice moyen d'oxydation est donc : I. O. (S) = 3.

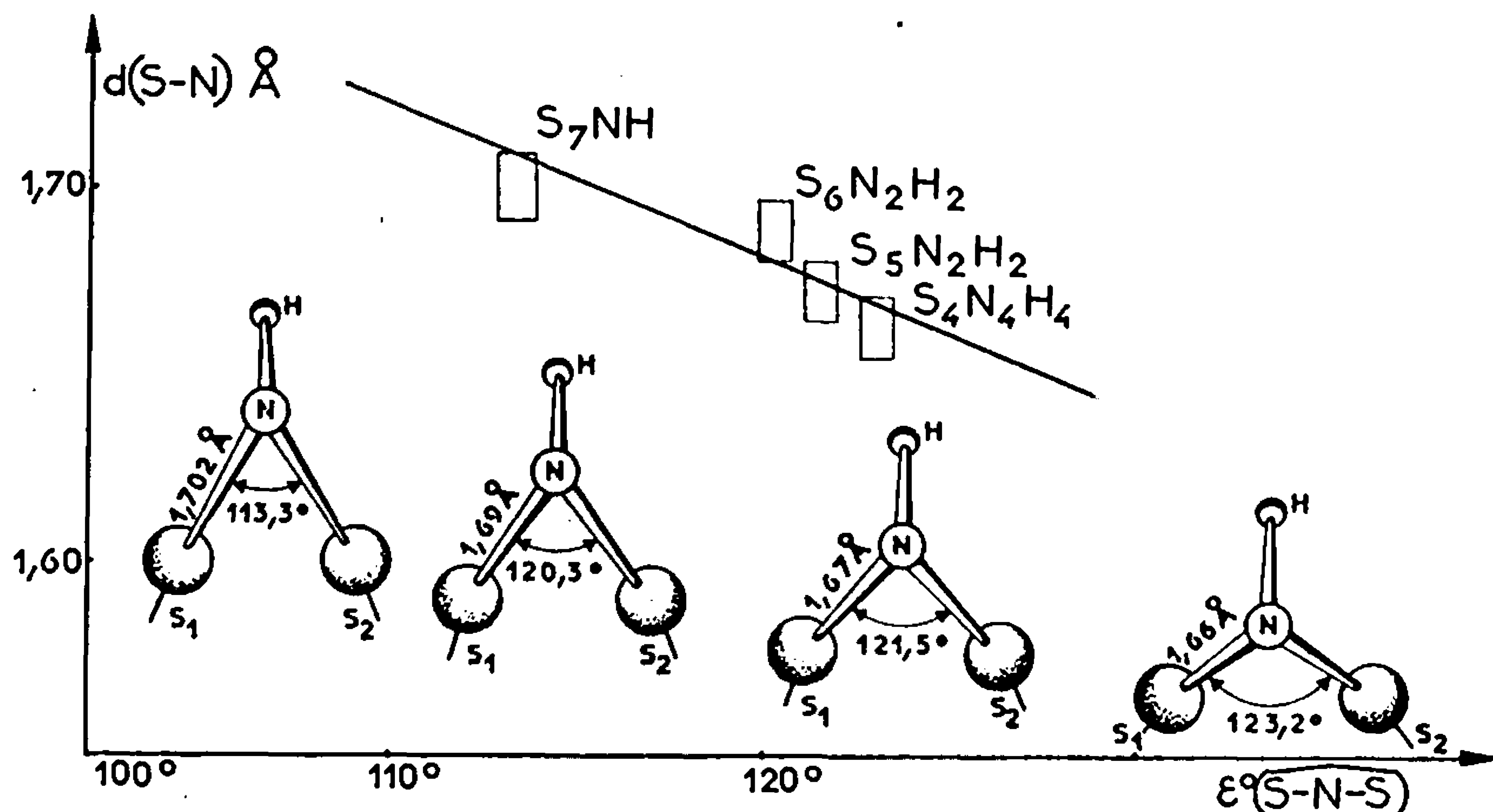


Fig. 5.

L'écart entre les I. O. (S) des composés thiazyle souvent chimiquement très proches est cependant important et c'est pourquoi il est possible d'établir un classement facile et précis par ordre de I. O. (S) croissant. Les I. O. (S) déterminés pratiquement dans la série des thioimines objet de notre étude figurent dans le tableau I.

Les indices d'oxydation du soufre : I. O. (S) sont une fonction linéaire des degrés de liaison D. L. (S—N), ceci est clairement démontré dans le diagramme 1. D'autre part, l'indice d'oxydation du soufre est, de même, une fonction linéaire de la longueur de liaison d(S—N) (diagramme 2).

Avec les diagrammes 1 et 2, nous pouvons préciser les distances et les degrés de liaison S—N des trois composés de la série S_7NH, $S_6N_2H_2$ et $S_5N_2H_2$. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau et concordent avec les valeurs expérimentales tout en les précisant. Rappelons que D. L. (S—N) = 1 correspond à la distance $d = 1{,}740$ Å et qu'une double liaison S=N correspond à la distance $d = 1{,}540$ Å. Les degrés de liaison S—N des thioimines cycliques objet de notre étude, sont comprises entre une simple et une double liaison.

Avec les valeurs des fréquences ν(S—N) les distances d(S—N) et les degrés de liaison D. L. (S—N) on est en mesure d'établir les diagrammes 3

et 4 où l'on constate que les valeurs ν(S—N) observées sont fonction linéaire des distances d (S—N) et des degrés de liaison D. L. (S—N); les D. L. (S—N) et les distances S—N des thioimines sont aussi fonction linéaire du nombre d'atomes d'azote du cycle (diagramme 6). La liaison S—N par le système d'électrons π est réalisée avec toute probabilité par un recouvrement $p\pi - d\pi$.

On remarquera, dans le diagramme 5, que la variation de l'angle covalentiel du cycle $\widehat{S-N-S}$, accuse une progression importante entre le premier et le dernier terme; on peut penser que c'est le résultat de la

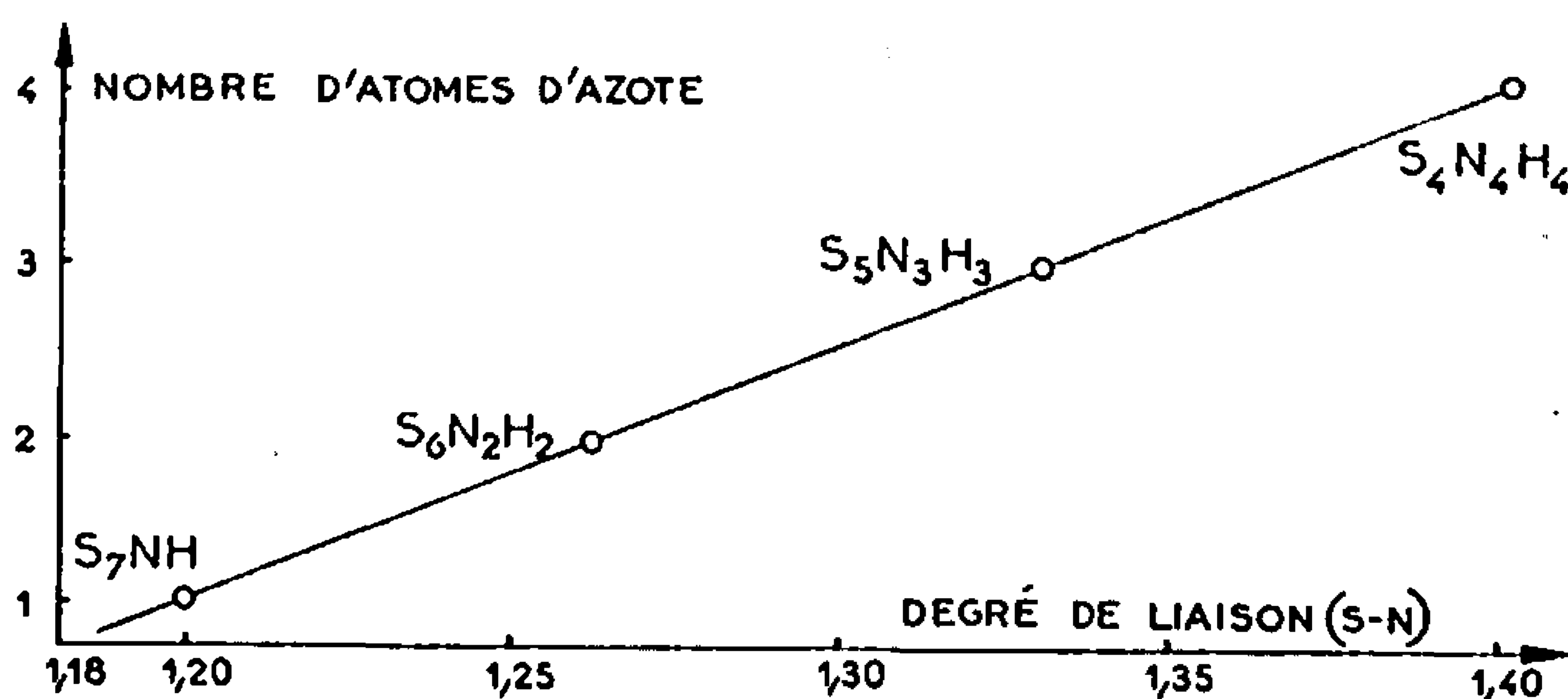


Fig. 6.

répulsion entre les atomes S_1 et S_2 de même signe et de charge de plus en plus forte qui varie dans la série entre + 0,28 et + 2,00.

Nous poursuivons cette étude sur des cycles thiazyle à six et sept maillons.

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) A. Kurtenacker, *Analytisch chemie der Sauerloffsauren des Schwefels*, Stuttgart, 1936.
(2) O. Glemser, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 697.
(3) H. G. Heal, *Nature*, 199, 1963, p. 371.
(4) H. Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6107.
(5) R. L. Sass et J. Donohue, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 497.
(6) G. A. Wiegers et A. Vos, *Proc. Roy. Soc.*, 58, 1962, p. 387.

(*Laboratoire de Cristallographie du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Meudon-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des tellurures non stœchiométriques de molybdène.* Note (*) de MM. MICHEL SPIESSER et JEAN ROUXEL, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage en tubes scellés de silice de mélanges molybdène-tellure en différentes proportions a permis d'identifier deux phases molybdène-tellure, stables tout au long de plages de composition dont les limites sont précisées. Le tellurure $MoTe_2$ ne peut être obtenu stœchiométrique au-dessus de 660°C. Des formes non stœchiométriques sont stables à cette température jusqu'à la composition limite $MoTe_{1,78}$. Entre $MoTe_{1,78}$ et $MoTe_{1,46}$ existe un domaine biphasé. Une deuxième phase s'étend entre les compositions $MoTe_{1,46}$ et $MoTe_{1,14}$ et présente un spectre X inédit. L'étude est suivie par voie radiocristallographique, analyse chimique, mesures de densité et de conductivité.

Morette [1] a signalé l'existence de deux tellurures de molybdène : $MoTe_2$ obtenu au-dessous de 815°C et Mo_2Te_3 stable entre 815 et 960°C. Bruce et Brown [2] ont établi l'existence de deux variétés de tellurure $MoTe_2$: une variété α stable jusqu'à 900°C de type molybdénite et une forme β, monoclinique, apparaissant à température supérieure. Opalovski et Fédorov [3] par dégradation sous vide de $MoTe_2$ à 780°C concluent à la formation à cette température d'une phase Mo_3Te_4 ayant d'ailleurs un domaine d'existence compris entre $MoTe_{1,33}$ et $MoTe_{1,45}$. L'apparente contradiction entre ces divers résultats vient de ce que Morette et Opalovski ont effectué des dégradations sous vide cependant que Bruce et Brown opéraient en tubes scellés de silice avec des mélanges en rapports stœchiométriques.

La grande diversité des valeurs trouvées pour la conductivité [[4], [5]] d'échantillons de ditellurure nous a semblé pouvoir s'expliquer notamment par des compositions différentes des produits utilisés. Nous avons réalisé une étude systématique du binaire molybdène-tellure à différentes températures en suivant l'évolution du système par diffraction X, mesures de densité et de conductivité.

Des quantités soigneusement pesées de molybdène et de tellure ont été finement mélangées et chauffées en tubes scellés de silice. Pour chaque composition du mélange les expériences ont été faites à quatre températures différentes : 660, 800, 900 et 1000°C. Après chauffage pendant 21 jours, les échantillons sont brutalement trempés à l'eau glacée. La masse obtenue est broyée et soumise à un nouveau cycle de chauffage et de trempe pour obtenir un produit de réaction de composition absolument identique en tous points. Pour chaque série d'expériences à chacune des températures indiquées, les différents produits obtenus sont alors soumis à analyse radiocristallographique :

— A 660°C, nous avons observé pour la phase hexagonale $MoTe_2$ un domaine d'existence allant de la composition stœchiométrique $MoTe_2$ jusqu'à $MoTe_{1,78}$. Une deuxième phase au spectre inédit se manifeste

entre les compositions $MoTe_{1,46}$ et $MoTe_{1,14}$. Ces deux domaines d'homogénéité sont séparés par un domaine biphasé. Pour des compositions moins riches en tellure que la composition limite $MoTe_{1,14}$, le molybdène coexiste avec la deuxième phase.

— Aux températures de 800, 900 et 1000°C, les mêmes phases se retrouvent, $MoTe_2\beta$, monoclinique, se substitue à la forme molybdénite au-delà de 900°C. Les limites des domaines d'homogénéité varient et appellent quelques remarques importantes : en premier lieu, il est impossible d'obtenir un ditellurure $MoTe_2$ stœchiométrique à une température supérieure à 660°C.

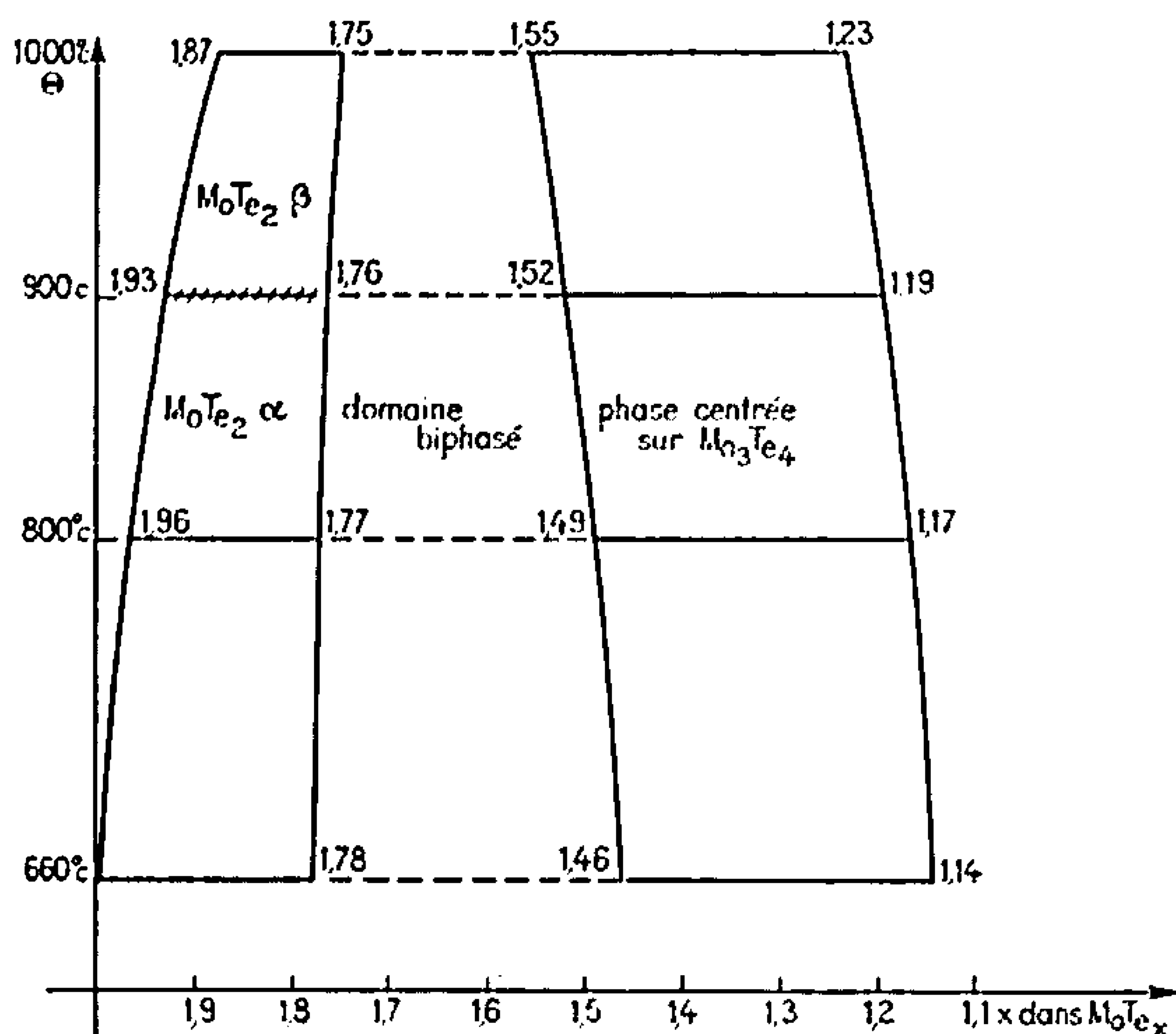


Fig. 1.

Les teneurs maximales en tellure obtenues correspondent aux formules limites $MoTe_{1,96}$ à 800°C, $MoTe_{1,93}$ à 900°C et $MoTe_{1,87}$ à 1000°C. Ces formules limites sont établies en débarrassant les échantillons de l'excès de tellure non combiné, par sublimation sous vide à 430°C, température à laquelle, nous le verrons, $MoTe_2$ est stable et ne perd pas lui-même de tellure. Du côté pauvre en tellure, les limites correspondantes sont successivement et respectivement $MoTe_{1,77}$, $MoTe_{1,76}$ et $MoTe_{1,75}$.

Par ailleurs, le domaine biphasé se restreint, la deuxième phase atteignant les limites $MoTe_{1,49}$ à 800°C, $MoTe_{1,52}$ à 900°C et $MoTe_{1,55}$ à 1000°C. Le molybdène se manifeste en deçà des compositions $MoTe_{1,17}$ à 800°C, $MoTe_{1,19}$ à 900°C et $MoTe_{1,23}$ à 1000°C.

Nous avons choisi la température de 660°C pour notre premier isotherme car des essais de dégradation thermique sous vide de $MoTe_2$ stœchiométrique nous ont montré qu'il commençait précisément à perdre du

tellure à cette température. La dégradation thermique permet de retrouver les résultats précédents. Toutefois, les limites de domaines sont plus difficiles à établir, le chauffage et le refroidissement progressif déplaçant légèrement les limites des phases par rapport aux trempes effectuées.

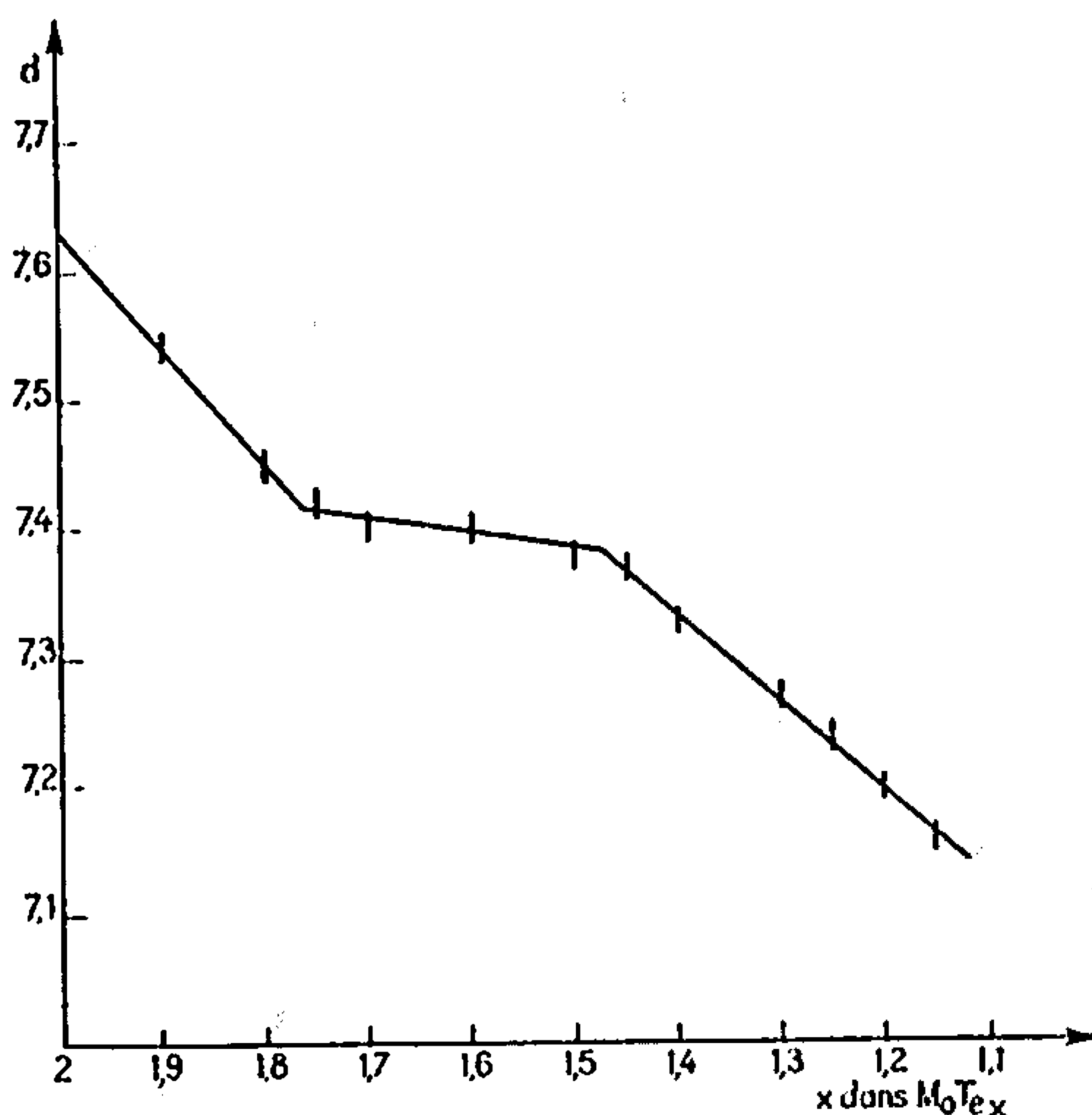


Fig. 2.

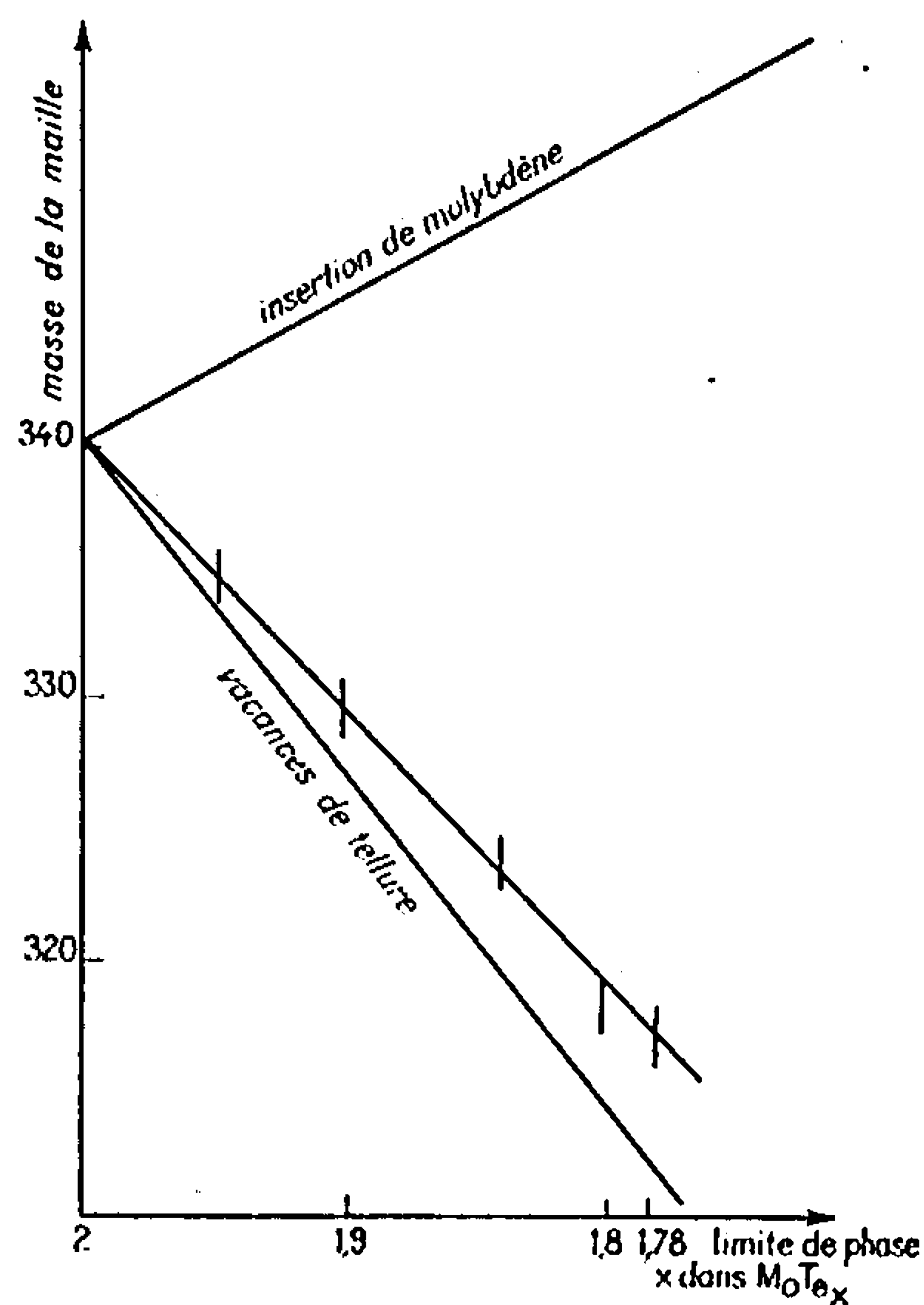


Fig. 3.

Notre diagramme permet de retrouver la composition Mo_2Te_3 ou $MoTe_{1,50}$ annoncée par Morette par dégradation sous vide de $MoTe_2$ à 860°. Le spectre, inédit, de la phase II, est le suivant :

Phase centrée sur Mo_3Te_4.

d.	I.	*d.*	I.
6,96	MF	1,686	f
3,484	f	1,659	f+
3,070	fM	1,619	f
2,928	f	1,542	tf
2,890	f	1,469	f
2,387	f+	1,374	f
2,245	f+	1,337	tf
2,184	tf	1,310	tf
2,125	F	1,285	tf
1,986	tf	1,252	tf
1,935	tf	1,225	tf
1,909	M	1,166	f
1,722	tf	1,153	f

Des mesures de densité effectuées par poussée d'Archimède ([6]) ont permis de retrouver les domaines précédents. La figure 2 indique la

variation de la densité en fonction de la composition dans le cas de l'isotherme $t = 660°C$.

Les mesures de conductivité électrique effectuées sur des barreaux frittés à partir d'une même série d'échantillons donnent une première loi de variation dans le domaine $MoTe_2$ non stœchiométrique, une deuxième loi dans le domaine de la phase II. Ces mesures, dont le détail fera l'objet d'une prochaine publication, permettent dès à présent de ranger $MoTe_{2-\varepsilon}$ dans le domaine des semi-conducteurs. Pour la composition $MoTe_2$, l'énergie d'activation déterminée à partir de mesures faites sur des poudres est de 0,36 eV.

Nous avons comparé (*fig.* 3) la variation de densité observée dans le domaine $MoTe_{2-\varepsilon}$ en fonction de la composition avec les variations qu'entraîneraient, d'une part des lacunes en tellure et, d'autre part, du molybdène interstitiel. L'accord est assez bon avec l'hypothèse de vacances en tellure. Toutefois, des mesures physiques actuellement en cours s'attachent à vérifier toutes les conséquences de ce schéma. Des vacances en tellure détermineraient en effet soit l'apparition de molybdène III ou II, soit la présence d'électrons piégés au voisinage de ces lacunes. Le diamagnétisme de $MoTe_2$ ($\chi = -0,310 . 10^{-6}$ C. G. S.) se conservant dans tout le domaine $MoTe_{2-\varepsilon}$, il semble que l'hypothèse d'électrons piégés au voisinage des lacunes soit à retenir. Diverses déterminations, actuellement en cours, permettront de préciser ces points. Elles feront l'objet d'une prochaine publication en collaboration avec M. G. Goureaux.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) A. MORETTE, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 130-143.
(2) BRUCE et E. BROWN, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 268-272.
(3) A. A. OPALOVSKI et V. E. FEDOROV, *I. Z. V. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorgan Materially*, 2, n° 3, 1966, p. 443-446.
(4) E. REVOLINSKY et D. J. BEERSTEN, *J. Phys. Chem. Solide*, 27, n° 3, 1966, p. 523-526.
(5) LEPETIT, *J. Phys.*, 26, n° 4, 1965, p. 175-179.
(6) HAGENMULLER, POUCHARD et RABARDEL, Brevet C. N. R. S., 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences de Nantes,
B. P. n° 1044, 38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxydes ternaires de molybdène avec les éléments IV A.* Note (*) de MM. **William Freundlich** et **Jean Thoret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des oxydes ternaires de molybdène (VI) avec les éléments IV A. a permis d'identifier et d'isoler une phase de composition AMo_2O_8 (A = Zr, Hf, Th). Des monocristaux de $HfMo_2O_8$ ont pu être préparés et étudiés : système trigonal ($\bar{3}m$); maille hexagonale a = 10,01 Å, c = 11,60 Å ; Z = 6 ; d = 4,96. $ZrMo_2O_8$ est isotype. La phase $ThMo_2O_8$ est confirmée sous deux formes allotropiques (α et β). De plus une troisième phase (γ) est mise en évidence.

Le présent travail constitue un développement de recherches entreprises sur les oxydes ternaires dans le système molybdène (tungstène)-vanadium-oxygène. Dans ces oxydes, avec l'élément hexavalent, le vanadium peut exister soit au degré d'oxydation + V (MoV_2O_8), soit au degré d'oxydation + IV ($MoVO_5$ ou WV_2O_7), soit aux degrés d'oxydation + IV et + V ($WV_2O_{7,5}$, $MoV_2O_{7,5}$) [(1), (2)].

D'après la structure récente, la phase MoV_2O_8 est constituée d'octaèdres distordus de MoO_6 et VO_6, formant les chaînes de la série homologue A_nO_{3n-1} (3).

TABLEAU I.

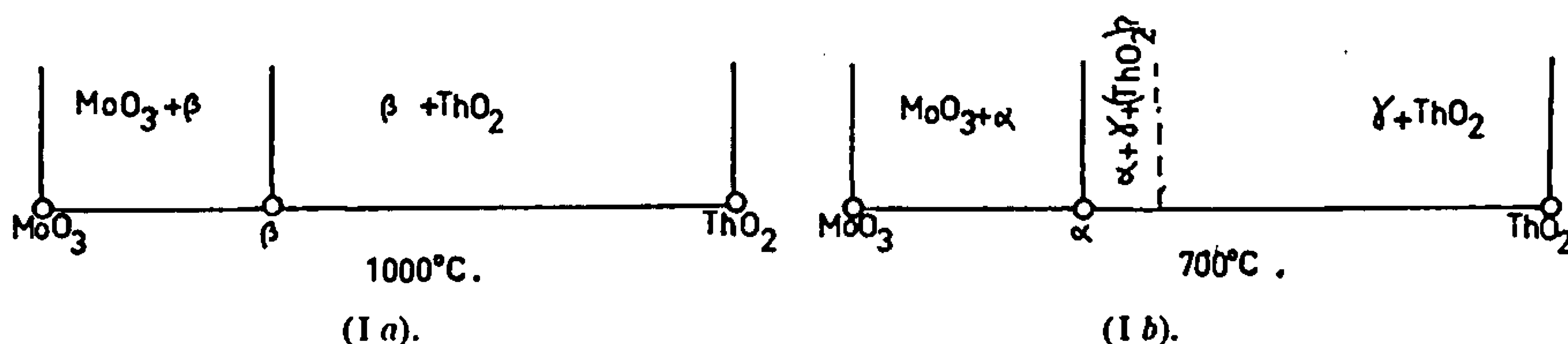
Phase $HfMo_2O_8$				Phase $ZrMo_2O_8$			
d_{hkl} (Å)				d_{hkl} (Å)			
Obs.	Calc.	I.	h, k, l.	Obs.	Calc.	I.	h, k, l.
5,80	5,80	m	0 0 2	5,80	5,80	m	0 0 2
4,99	5,00	m	1 1 0	4,99	5,00	m	1 1 0
4,07	4,08	f	2 0 1	4,07	4,08	f	2 0 1
3,79	3,79	TF	1 1 2	3,79	3,79	TF	1 1 2
2,89	2,89	TF	3 0 0	2,907	2,89	TF	3 0 0
2,59	2,59	f	3 0 2	2,59	2,59	f	3 0 2
2,51	2,51	F	2 2 0	2,519	2,51	F	2 2 0
2,29	2,30	F	2 2 2	2,29	2,31	F	2 2 2
2,047	2,042	f	3 1 3	2,06	2,04	f	3 1 3
2,025	2,035	f	3 0 4	2,029	2,035	f	3 0 4
1,963	1,960	f	3 2 1	1,97	1,960	f	3 2 1
1,943	1,932	f	0 0 6	1,947	1,937	f	0 0 6
1,90	1,89	F	4 1 0	1,908	1,89	F	4 1 0
1,802	1,802	TF	4 1 2	1,812	1,804	TF	4 1 2
1,717	1,715	f	5 0 1	1,726	1,715	f	5 0 1
1,673	1,670	F	3 3 0	1,682	1,672	F	3 3 0
1,614	1,610	F	3 0 6	1,616	1,610	F	3 0 6
1,591	1,585	F	4 1 4	1,596	1,587	F	4 1 4
1,449	1,445	F	0 0 8	1,457	1,447	F	0 0 8
1,406	1,39	f	5 2 0	1,409	1,39	f	5 2 0
1,354	1,352	F	4 1 6	1,361	1,352	F	4 1 6
1,305	1,298	m	6 1 2	1,301	1,300	m	6 1 2
1,26	1,25	m	4 4 0	1,27	1,26	m	4 4 0

La synthèse des oxydes ternaires de molybdène avec les éléments de transition tétravalents et d'étude de leurs propriétés physiques, structure notamment, nous fournissent un domaine intéressant à la connaissance de la chimie des composés oxygénés du molybdène.

Nous opérons sur des mélanges d'oxydes MoO_3 et AO_2 (A = Ti, Zr, Hf, Th) en tubes de silice scellés entre 600 et 900°C. Les domaines d'existence des phases sont déterminés par analyse radiocristallographique.

Seul l'oxyde TiO_2, quel que soit le mode opératoire, ne donne pas de combinaison avec l'oxyde MoO_3.

Les oxydes ZrO_2 et HfO_2 donnent avec MoO_3 une phase homogène isotype de composition AMo_2O_8 (tableau I). Pour d'autres compositions le domaine est biphasé; la phase AMo_2O_8 coexiste soit avec l'oxyde MoO_3, soit avec l'oxyde AO_2.



(I *a*). (I *b*).

Le système ThO_2-MoO_3 est plus complexe. On identifie la phase $ThMo_2O_8$, signalée déjà par les auteurs russes Trovnov et Kovba ([4]). Elle existe sous deux formes allotropiques α (orthorhombique : $a = 9{,}747$, $b = 10{,}225$, $c = 14{,}33$ kX) et β, dont la température de transition se situe vers 900°C.

En fonction de la composition, le domaine des phases se différencie selon la température à laquelle on opère.

TABLEAU II.

Phase γ.

d_{hkl}(Å).	I.	d_{hkl}(Å).	I.	d_{hkl}(Å).	I.
5,711.....	f	3,424.....	f	2,672.....	f
5,133.....	m	3,50......	f	2,597.....	f
4,92......	m	3,183.....	f	2,57......	f
4,177.....	m	3,156.....	f	2,459.....	f
3,782.....	m	3,050.....	f	2,427.....	f
3,704.....	m	3,025.....	m	2,30......	f
3,593.....	m	2,905.....	m	2,279.....	f
3,558.....	m	2,882.....	m	2,21	m

Au-dessus de 900°C, le domaine est biphasé de part et d'autre de la composition correspondant à la phase $ThMo_2O_8$-β (I *a*).

Par contre, au-dessous de 900°C, par addition de l'oxyde ThO_2 la phase $ThMo_2O_8$-α pure se transforme rapidement en une nouvelle phase γ. A partir de la composition correspondant au rapport moléculaire

$ThO_2/MoO_3 \geq 4/5$, le domaine biphasé est constitué de la phase γ et de l'oxyde libre ThO_2 (I *b*).

Il est difficile de conclure s'il s'agit d'une troisième forme de $ThMo_2O_8$ stabilisée par l'excès de ThO_2 ou d'une phase de composition voisine.

Le diagramme Debye-Scherrer de la phase γ est donnée dans le tableau II.

Les composés $HfMo_2O_8$ et $ZrMo_2O_8$ se décomposent avant la fusion au-dessus de 1000°C.

Des monicristaux de $HfMo_2O_8$ ont pu être préparés. Ils se présentent sous forme de prismes tronqués à base hexagonale, transparents et de couleur jaune clair. L'étude des diagrammes : de Laue, du cristal tournant et de cristal oscillant à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger, a donné les caractéristiques suivantes :

Système trigonal ($\bar{3}\,m$); la maille hexagonale a pour paramètres : $a = 10{,}01$ Å et $c = 11{,}60$ Å. La densité picnométrique est $d = 4{,}88$; la densité théorique 4,96 avec Z = 6 molécules par maille.

L'existence des réflexions ($hkil$) $h - k = 3\,n$ pour $l = 2n$ est prédominante; le seul groupe d'espace possible est $P\bar{3}1\,c$. La phase $ZrMo_2O_8$ est isotype, les paramètres d'après les diagrammes de Debye-Scherrer sont $a = 10{,}13$ Å, $c = 11{,}76$ Å, d (exp.) = 3,85, d (théor.) = 3,94; Z = 6.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) W. Freundlich et P. Pailleret, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 153.

(2) W. Freundlich, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3077.

(3) P. Pailleret, J. Borensztajn, W. Freundlich et A. Rimsky, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1131.

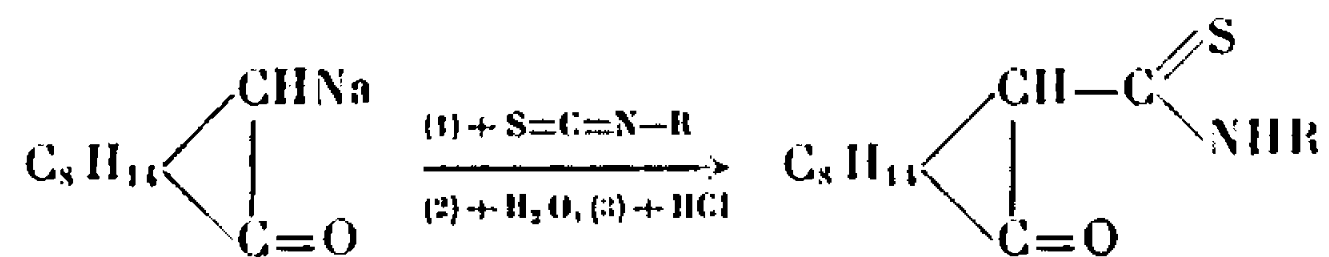
(4) V. K. Trunov et L. M. Kovba, *Vestn Mosk Univ.*, Ser. II, Khim, 1963, 18, n° 3, p. 60-63.

(*Laboratoire de Chimie minérale*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles méthodes de synthèse des α-thioamidocétones dans la série du d-camphre.* Note (*) de M. **Jean Sotiropoulos**, Mlle **Anne-Marie Lamazouère** et M. **Pierre Bédos**, présentée par M. Georges Champetier.

Le but de nos recherches est l'obtention d'une famille de dérivés du *d*-camphre renfermant un atome de soufre en vue de l'étude systématique de leurs propriétés optiques. Dans cette Note, nous faisons connaître quelques termes d'une nouvelle série d'α-thioamidocétones et les méthodes élaborées pour leur préparation.

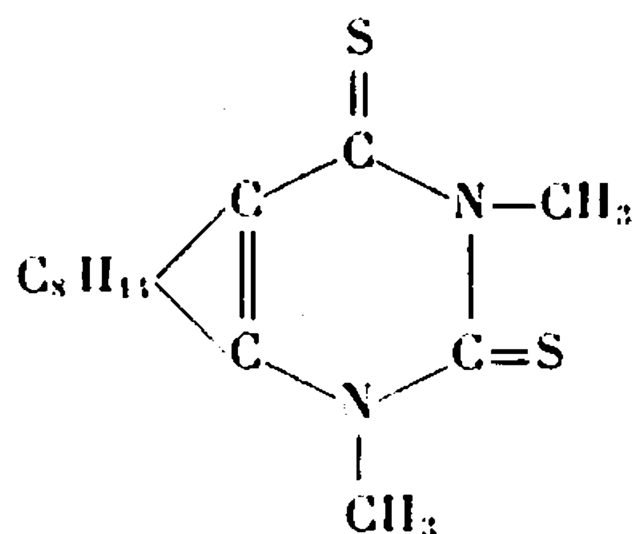
La première consiste à condenser à froid un isothiocyanate d'alcoyle ou d'aryle avec le camphre sodé en solution toluénique. Lorsque la réaction, légèrement exothermique, est terminée, on ajoute de l'eau pour dissoudre le sel de thioamide et, après purification de cette solution par extractions à l'éther, on précipite le thioamide par addition d'acide chlorhydrique :



Cette méthode nous a permis d'obtenir pour la première fois quatre thioamidocétones N-substituées (R : méthyle, éthyle, phényle, paratolyle); le rendement variable d'un isothiocyanate à l'autre est généralement de l'ordre de 50 à 70 %.

Exceptionnellement, dans le cas du N-méthyl-thioamido-3 camphre, le rendement de cette condensation est extrêmement diminué par l'intervention d'une autre réaction imprévue et prépondérante.

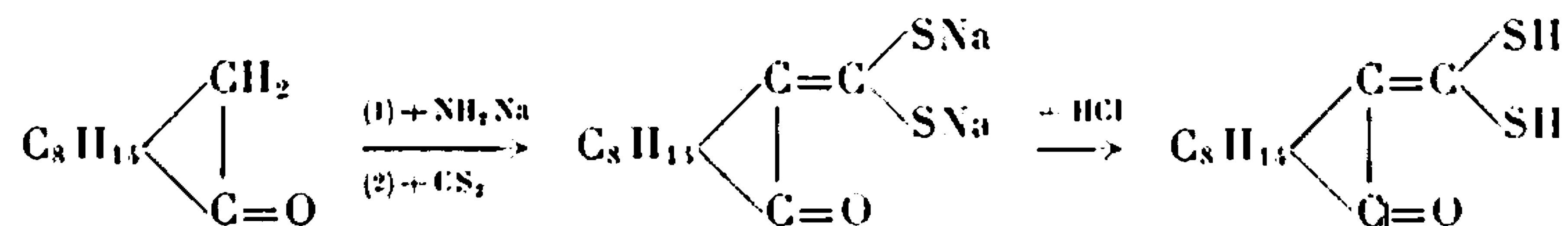
La solution aqueuse laisse déposer, avant acidification, un produit jaune, très abondant, fusible à 220°, $[\alpha]_D + 57°$ (benzène M/50). Son spectre d'absorption dans l'infrarouge ne présente pas la bande cétonique du camphre et les analyses confirment l'absence d'oxygène (C % : 60,02, H % : 7,17, N % : 10,04, S % : 23,11). Ces résultats correspondent à la composition centésimale du dérivé suivant :



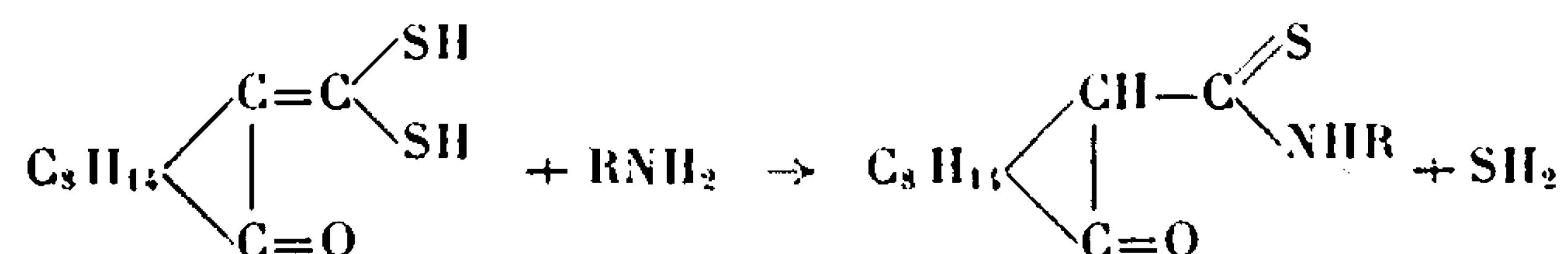
(C % : 60,00, H % : 7,17, N % : 10,00, S % : 22,8). L'étude de cette substance inattendue est poursuivie. Les isothiocyanates ont été préparés par oxydation des dithiocarbamates correspondants à l'aide du nitrate

de plomb ([1]). Dans le cas des isothiocyanates d'aryle, le rendement est très affaibli par la formation des diarylthiourées, ce qui limite l'intérêt pratique de cette synthèse.

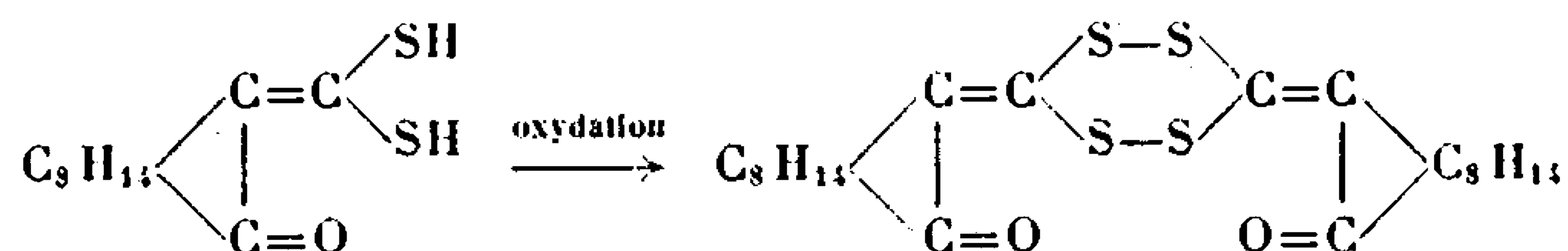
Le point de départ de la deuxième méthode, qui paraît beaucoup plus générale, est l'α-dimercaptométhylène camphre obtenu par condensation du camphre sodé avec le sulfure de carbone [([2]), ([3])] :



Ce produit est un liquide assez instable, qui, en solution éthérée ou benzénique, est très aisément coupé par les amines aliphatiques ou aryliques en donnant naissance aux thioamidocétones correspondantes; durant cette réaction fortement exothermique, on observe un abondant dégagement d'acide sulfhydrique.

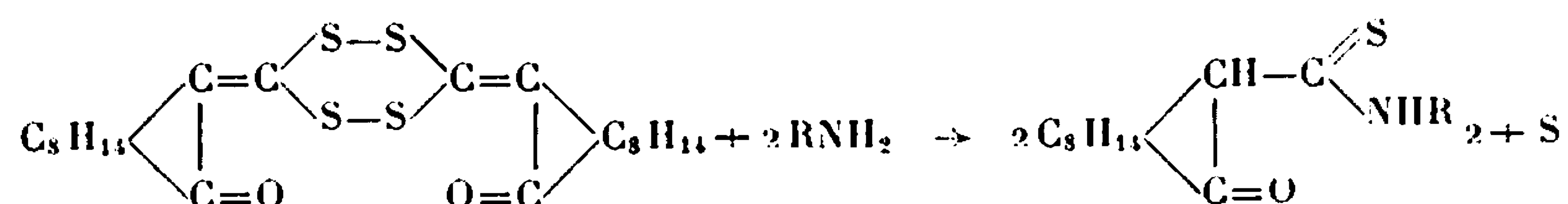


Une synthèse comparable est également possible à partir du tétrasulfure obtenu par oxydation de l'α-dimercaptométhylène camphre à l'aide du chlorure de thionyle.



Ce nouveau corps, obtenu avec un rendement de 80 % environ, se présente sous la forme de cristaux jaunes, fusibles à 210°, $[\alpha]_D + 678°$ (benzène M/50), MM trouvée par cryoscopie : 474 (calculée : 452), C % : 58,24, H % : 6,28, S % : 28,21 (calculés, C % : 58,40, H % : 6,61, S % : 28,19). Son spectre d'absorption infrarouge présente deux bandes intenses : $\nu_{C=O}$: 1712 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$: 1563 cm^{-1}. Ces deux fréquences sont très nettement abaissées par effet de conjugaison ($\nu_{C=O}$ du camphre : 1741 cm^{-1}).

Ce tétrasulfure est, lui aussi, facilement scindé par l'ammoniac et par les amines aliphatiques et aryliques.



(R peut représenter, soit un atome d'hydrogène, soit un radical alcoyle ou aryle).

La réaction s'effectue par simple chauffage de la solution alcoolique des deux réactifs à 50° durant 1 à 2 h (en autoclave dans le cas des amines très volatiles). La quantité théorique de soufre se dépose et la thioamidocétone est isolée par distillation de l'alcool. Ce procédé a permis la synthèse des N-méthyl, N-phényl, N-benzyl et N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre ainsi que celle du thioamidocamphre, dont la préparation par action du pentasulfure de phosphore sur l'amidocamphre en présence de pyridine, suivant la méthode classique, ne nous avait donné que des quantités infimes.

Il convient de remarquer que ces deux dernières méthodes sont actuellement les seules qui soient applicables à la préparation des thioamidocétones N, N-disubstituées du camphre. La coupure du tétrasulfure par la diméthylamine engendre ainsi le dérivé N, N-diméthylé. Voici les constantes des corps préparés à l'aide de ces méthodes :

	Cristaux.	F(°C).	$[\alpha]_D$(°).
Thioamido-3 camphre	Blancs	132	+ 50,5
N-méthyl-thioamido-3 camphre	»	80	+255
N-éthyl-thioamido-3 camphre	»	53	+ 82
N-phényl-thioamido-3 camphre	Jaunes	105	+ 65
N-paratolyl-thioamido-3 camphre	»	91	+ 48
N-benzyl-thioamido-3 camphre	Blancs	98	+136,5
N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre	Jaunes	179	— 80

Les mesures polarimétriques ont été effectuées sur des solutions benzéniques. Le N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre est le seul terme de cette série présentant un pouvoir rotatoire négatif. L'étude des propriétés optiques de ces substances est en cours.

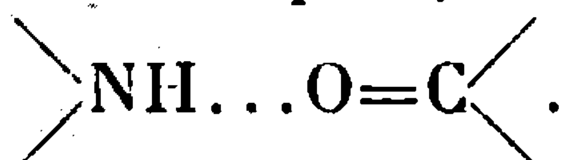
Les spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été enregistrés sur spectrophotomètre « Beckman I. R. 8 », généralement en solution dans le tétrachlorure de carbone, sauf dans le cas du N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre observé en solution dans le sulfure de carbone.

Nous donnons ci-dessous les principales fréquences :

	$\nu_{C=O}$	ν_{NH}	δ_{NH}	$\nu_{-N-C=S}$	
Thioamido-3 camphre	1727	3 322 / 3 497	1590	1376	1052
N-méthyl-thioamido-3 camphre	1718	3 333	1536	1366	1101
N-éthyl-thioamido-3 camphre	1718	3 311	1531	1399	1103
N-phényl-thioamido-3 camphre	1721	3 279	1553	1374	1124
N-paratolyl-thioamido-3 camphre	1721	3 289	1488	1370	1121
N-benzyl-thioamido-3 camphre	1721	3 311	1522	1393	1133
N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre	1745	–	–	1385	1144 / 1129

Les bandes intenses qui paraissent caractériser ces produits sont situées dans les deux régions déjà signalées par Rao et coll. [3], 1260-1420 cm^{-1} et 940-1140 cm^{-1}. Nous remarquons dans tous les cas, sauf dans celui

du N, N-diméthyl-thioamido-3 camphre, l'abaissement de la fréquence $\nu_{C=O}$ du camphre; cela est très probablement dû à une association



Des recherches en cours nous permettent de penser que les deux nouvelles synthèses exposées pourront être appliquées d'une manière générale aux cétones susceptibles d'être sodées en position α. Par exemple, nous avons pu préparer la N-phényl-thioamido-cyclohexanone (F 98°), encore inconnue, à partir de la dimercapto-méthylène cyclohexanone.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) F. B. Dains, R. Q. Brewster et C. P. Olander, *Org. Synt. Coll.*, 1, 1948, p. 447.
(2) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2194.
(3) Chugaev et Pigoulevsku, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 388.
(4) Rao et Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta*, 17, 1962, p. 541.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dimérisation du propylène par les complexes du nickel.* Note (*) de MM. **Masahiro Uchino**, **Yves Chauvin** et **Gilles Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

La nature des oléfines obtenues par dimérisation du propylène au moyen du catalyseur formé par les complexes des halogénures de nickel avec les phosphines et le chlorodiéthylaluminium, dépend des substituants du coordinat; ce coordinat détermine non seulement les proportions relatives des trois structures des dimères initialement formées, mais aussi le taux de déplacement de la double liaison à l'intérieur de chacune des structures.

Au cours de leurs travaux consacrés à l'étude de la dimérisation catalytique du propylène par les complexes π-allyliques du nickel activés par le trichlorure d'aluminium (ou de dichloroéthylaluminium) Wilke et Bogdanovič [(1), (2)] ont montré l'influence déterminante du coordinat associé au complexe sur la nature des produits formés.

C'est ainsi que lorsque le coordinat est une phosphine, les quantités relatives des différents isohexènes obtenus varient avec le pouvoir donneur et l'encombrement des substituants.

Dimérisation du propylène par NiX_2 *(phosphine)*-$Al(C_2H_5)_2Cl$ *à* 0°C.

	M4P1.	M4P2.	D.M.B.	M2P1.	M2P2.	*n* Hx.
$NiCl_2.2P(C_6H_5)_3$	1,1	32,6	5,5	14,3	24,7	21,8
$NiCl_2.2P(CH_3)_3$	0,7	18,2	7,3	4,9	49,6	19,3
$NiBr_2.2P(C_2H_5)_3$	2,3	34,1	18,5	15,4	21,9	7,8
$NiI_2.2P(n\text{-}C_4H_9)_3$	2,3	40,1	21,7	11,2	18,4	6,3
$NiBr_2.2P(n\text{-}C_4H_9)_3$	2,6	39,6	21,7	12,1	17,9	6,1
$NiCl_2.2P(n\text{-}C_4H_9)_3$	2,3	43,8	20,9	10,9	15,0	7,1
$NiCl_2.2P(C_6H_{11})_3$	11,5	8,3	64,7	13,7	0,3	1,5
$NiCl_2.2P(C_6H_{11})(sec\ C_4H_9)_2$*	10,6	12,1	55,5	18,2	0,8	2,7
$NiBr_2.2P(C_8H_9)_3$	9,8	16,8	57,5	12,4	1,0	2,5
$NiCl_2.2P(C_6H_{11})_2(C_6H_5)$	7,8	29,4	36,9	18,7	1,2	6
$NiCl_2.2P(sec\ C_4H_9)_2(C_6H_5)$*	14,2	31,6	41,0	6,5	0,4	6,3
$NiCl_2(C_6H_5)_2P—C_2H_4—P(C_6H_5)_2$*	5,2	60,4	4,4	9,1	6,5	14,4
$NiBr_2(C_6H_{11})_2P—P(C_6H_{11})_2$	1,1	38,8	14,2	5,5	27,5	12,9

M 4 P 1 : méthyl-4 pentène-1; M 4 P 2 : méthyl-4 pentène-2 *cis* + *trans*; D. M. B. : diméthyl-2.3 butène-1 + diméthyl-2.3 butène-2; M 2 P 1 : méthyl-2 pentène-1; M 2 P 2 : méthyl-2 pentène-2; *n* Hx : hexènes-3 + hexène-2 *trans* + hexène-2 *cis*.

Les analyses ont été faites après 80 % de conversion, sauf pour les essais marqués d'un astérisque pour lesquels la conversion était de 50 % environ.

Nous avons obtenu des corrélations analogues en utilisant le catalyseur formé *in situ* par interaction du chlorodiéthylaluminium avec les complexes que font les halogénures de nickel avec les phosphines, en particulier les complexes du type $NiX_2.2PR_3$ préparés par les méthodes habituelles (3).

Outre sa très grande activité, ce système a la particularité d'être compatible avec les diphosphines chélatantes ce qui montre que le nickel y possède une position coordinative libre en plus de celle que possède déjà le chlorure de π-allyl-nickel dont l'activité est inhibée par deux coordinats « forts ».

Dans un article précédent ([4]) nous avions montré que ce type de catalyseur possède la double propriété de dimériser les oléfines et d'assurer le déplacement de la double liaison; l'analyse des produits finaux de dimérisation du propylène ne rend donc qu'imparfaitement compte de la nature des produits primaires formés. Pour tenter de déterminer ceux-ci

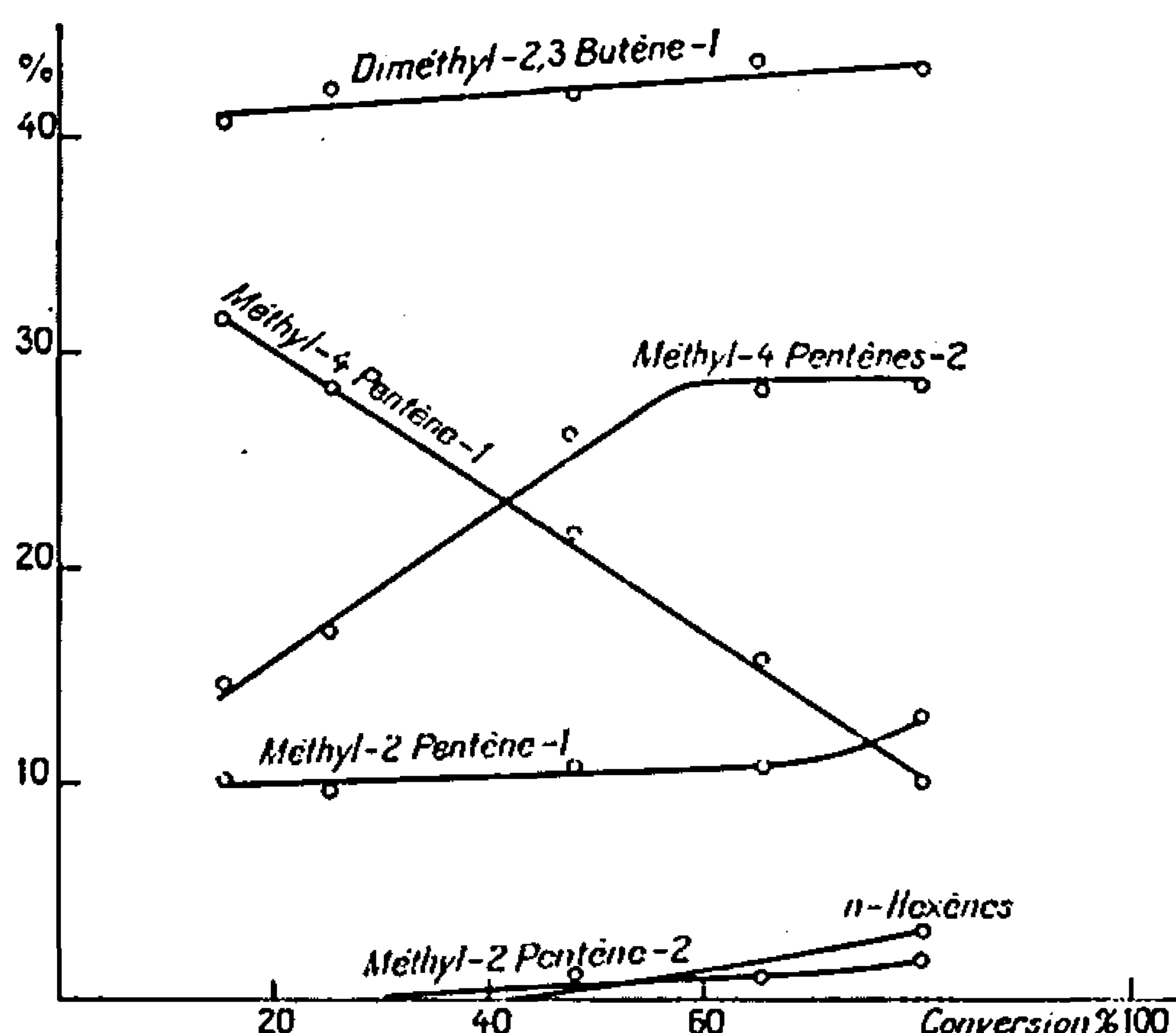


Fig. 1. — Évolution des proportions relatives des différents isohexènes en fonction de la conversion.

Système catalytique : $NiCl_2 . 2P(phényl) (cyclohexyl)_2$-$Al (C_2H_5)_2Cl$.

on a opéré de la façon suivante : à — 60°C on charge dans un autoclave, en absence de tout solvant, le complexe du nickel, le propylène liquide et le chlorodiéthylaluminium; on laisse remonter la température et on la stabilise à 0°C. On suit l'avancement de la réaction par la mesure de la tension de vapeur du mélange des liquides dont on détermine la composition par analyse chromatographique. Un exemple de l'évolution des quantités relatives des différents dimères en fonction de l'avancement est donné sur la figure 1. Les trois seules structures hydrocarbonées dont on détecte la présence sont celles des *n*-hexènes, des méthyl-2 pentènes et des diméthylbutènes dont les proportions n'évoluent que peu avec la conversion, ce qui montre la constance de l'orientation stérique par le catalyseur. Les produits primaires formés sont le diméthyl-2.3 butène-1, le méthyl-4 pentène-1, probablement les méthyl-4 pentènes-2, l'hexène-2 et le méthyl-2 pentène-1, ce dernier étant également issu de l'isomérisation des méthyl-4 pentènes.

Le tableau montre, à avancement comparable, la composition des dimères obtenus à l'aide de différentes phosphines : une augmentation de la basicité de la phosphine (due à l'effet inductif des trois substituants hydrocarbonés) favorise la formation du diméthyl-2.3 butène-1 et défavorise celle des *n*-hexènes; la figure 2 représente l'évolution de chacune de ces deux structures en fonction de la somme des constantes de Taft σ^* des substituants R, relation identique à celle observée par Wilke [2]. Le maximum dans la formation du diméthyl-2.3 butène reflète l'impor-

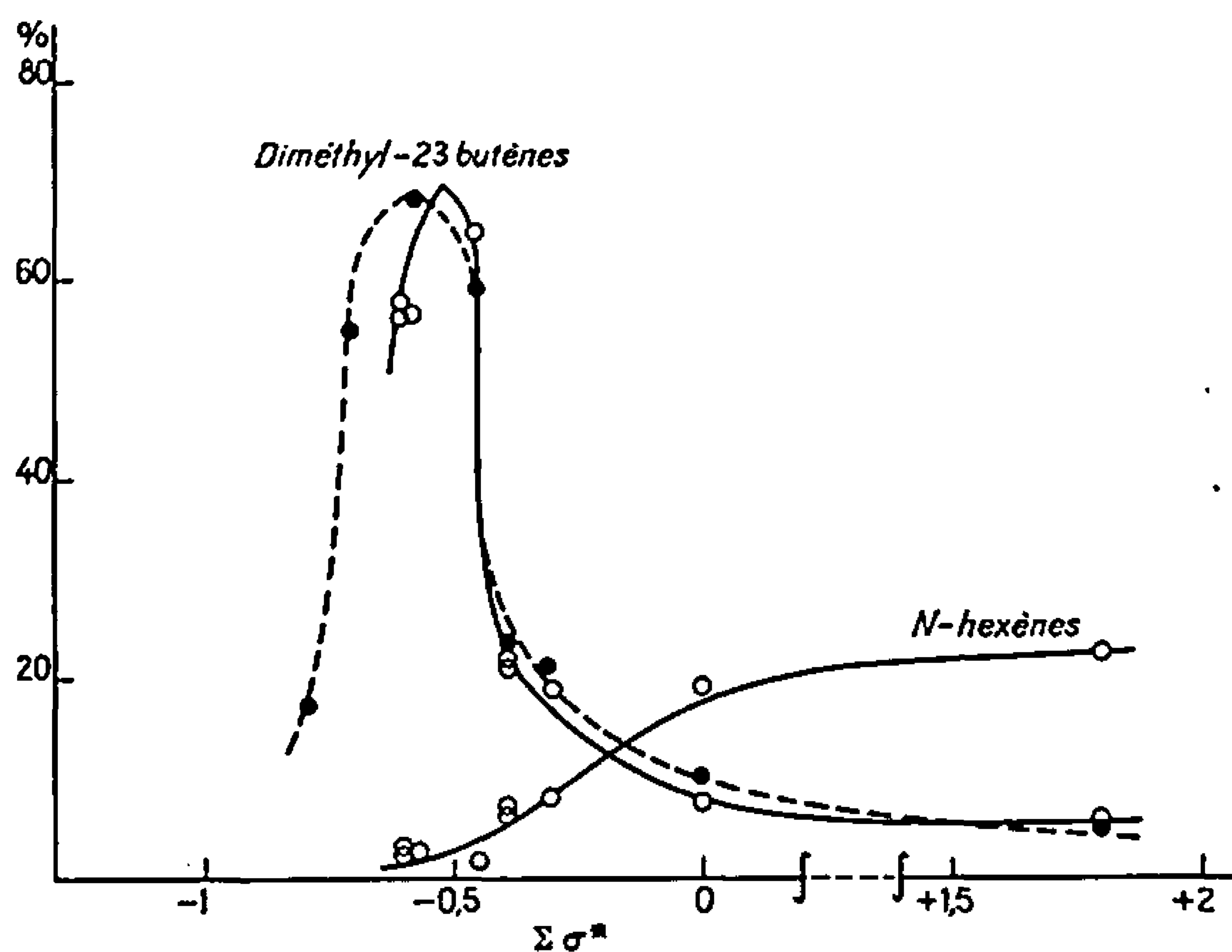


Fig. 2. — Proportions relatives des diméthyl-2.3 butènes et des *n*-hexènes dans les dimères en fonction de la somme des constantes de TAFT des substituants des phosphines.

○ Travail présent; ● Réf. [2].

tance que prennent les effets stériques qui augmentent avec la basicité des phosphines.

Cette relation n'est cependant plus vérifiée dans le cas des phosphines mixtes possédant à la fois des substituants aliphatiques et aromatiques : la quantité de diméthyl-2.3 butène formé est bien supérieure à celle que permettrait d'estimer la somme $\sum\sigma^*$ ce qui est attribuable à l'effet mésomère du système aromatique.

En dépit de la différence du champ de ligand existant entre les différents anions (Cl^-, Br^-, I^-) associés au nickel, ceux-ci n'ont aucune influence perceptible sur la composition : il faut admettre qu'ils sont rejetés hors de la sphère de coordination lors de la formation du catalyseur.

Enfin la nature de la phosphine exerce également une influence sur le déplacement de la double liaison :

— sur la vitesse : le taux de déplacement diminue avec la constante de Taft;

— sur la structure principalement concernée : c'est celle dont la formation est favorisée lors de la dimérisation du propylène. C'est ainsi que la (cyclohexyl) (sec. butyl)$_2$ phosphine, qui favorise la formation de diméthyl-2.3 butène-1 favorise également son isomérisation en diméthyl-2.3 butène-2 alors que la triméthylphosphine favorise principalement l'isomérisation des méthyl-4 pentènes en méthyl-2 pentène-2.

Ceci n'est pas perceptible au vu des essais rapportés dans le tableau en raison de l'action inhibitrice exercée par le propylène sur l'isomérisation mais s'observe lorsqu'on soumet un mélange des deux structures aux différents catalyseurs, en absence de propylène.

Des résultats plus détaillés feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) G. Wilke, B. Bogdanovič et coll., *Ang. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 151.

(2) B. Bogdanović et G. Wilke, Communication au 7e *Congrès Mondial du Pétrole.*

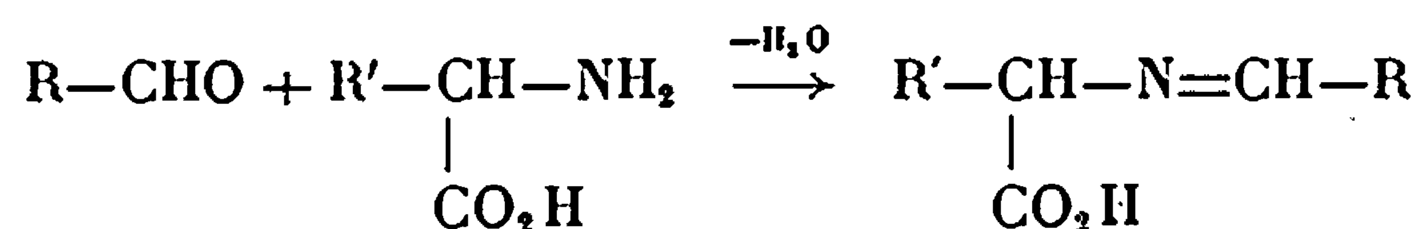
(3) M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton et M. L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 693.

(4) Y. Chauvin, N. H. Phung, N. Guichard-Loudet et G. Lefebvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3223.

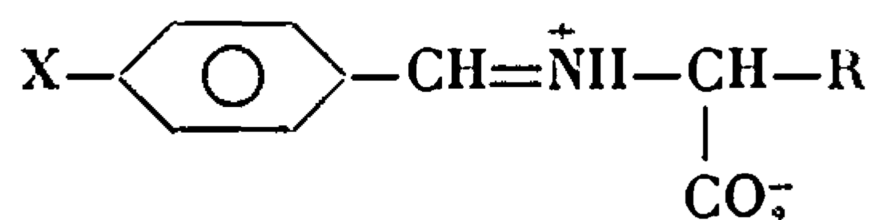
(*Institut Français du Pétrole,*
1, avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de la lysine sur le benzaldéhyde.* Note (*) de MM. GUY GAUTRET DE LA MORICIÈRE et GEORGES CHATELUS, présentée par M. Georges Champetier.

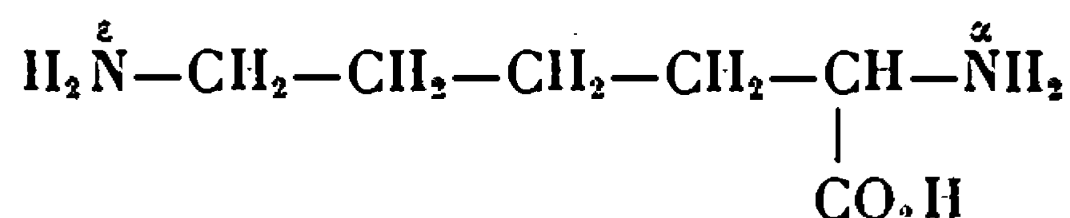
On sait que la décarboxylation des acides aminés peut être catalysée par une fonction aldéhyde, par suite de la formation préalable de base de Schiff :



L'un de nous ([1]) a étudié la décarboxylation d'un certain nombre d'acides aminés dans l'acétophénone et signalé la formation de cadavérine à partir de lysine. K. Dose ([2]) pour éviter une transamination, préconise l'emploi d'aldéhydes aromatiques para-substitués qui favorisent la formation de l'anion mésomère :



La structure de cet ion mésomère a été étudiée par Emoto et Ando ([3]). Un nouveau problème se pose dans le cas de la lysine du fait de la compétition de deux fonctions amines :



Lorsqu'on met de la lysine en présence de benzaldéhyde, on observe la formation spontanée, à froid, d'un solide blanc qu'on identifie, par dosage d'azote et spectroscopie infrarouge, à un produit de condensation d'une mole de lysine avec une mole de benzaldéhyde. Cette base de Schiff placée dans un excès de benzaldéhyde servant de solvant et chauffée vers 100° se décarboxyle totalement et rapidement, contrairement aux résultats de Chatelus et Dose.

Cette observation conduit à deux suppositions contradictoires :

— L'effet catalytique évident provient de la formation d'une base de Schiff sur l'azote en α;

— La condensation limitée à une mole de benzaldéhyde par mole de lysine implique un empêchement stérique n'existant logiquement que sur l'azote en α.

Dans le but de préciser la position du groupe benzylidène, nous avons fait réagir du benzaldéhyde respectivement sur l'ε, N-acétyl-lysine et l'α, N-acétyl-lysine, dérivés dont la préparation a fait l'objet d'une mise au point.

L'ε, N-acétyl-lysine ne forme pas de base de Schiff observable avec le benzaldéhyde, mais se décarboxyle totalement et rapidement en son sein.

L'α, N-acétyl-lysine donne une base de Schiff observable dont la formation fait l'objet d'un équilibre. Cependant, même à la température d'ébullition du benzaldéhyde, nous n'avons pas observé de décarboxylation. D'où les conclusions suivantes :

— La base de Schiff lysine-benzaldéhyde, à l'état solide, est une forme ε-benzylidène, puisqu'une substitution en ε s'oppose à sa formation alors que la substitution en α autorise la condensation;

— En solution dans le benzaldéhyde — la solubilité restant très faible — c'est-à-dire dans les conditions de la décarboxylation, les formes ε et α-benzylidène sont en équilibre. Instable mais présente, cette forme α peut catalyser la décarboxylation qui provoque à son tour le déplacement de l'équilibre en supprimant l'empêchement stérique dû au groupe $—CO_2^-$.

En chassant le solvant pour isoler la base de Schiff, on déplace l'équilibre vers la forme ε qui est plus stable.

Le prochain stade de cette étude concernera les conditions d'isolement de la cadavérine, restées hypothétiques chez les auteurs précités. En effet, ce procédé permet d'atteindre directement une diamine intéressante à partir d'une substance naturelle : la lysine.

Partie expérimentale. — *Décarboxylation.* — Elle est réalisée dans l'appareil précédemment décrit ([4]), dans lequel on remplace H_3PO_4 de l'absorbeur-2-, par H_2SO_4.

Base de Schiff. — On agite énergiquement à froid 71 g de benzaldéhyde dans 100 ml d'alcool avec 100 g de solution aqueuse de lysine à 50 %. On obtient une crème qu'on filtre sous vide, essore, lave à l'alcool et à l'éther. Non recristallisable, la base de Schiff est purifiée par extraction à l'éther. F 240° (déc.); N %, calculé, 11,94; trouvé, 11,95. Spectre infrarouge : bande CH=N à 6,09 μ.

ε, N-*acétyl-lysine.* — On forme le complexe de cuivre de la lysine qu'on acétyle en phase aqueuse avec du *p*-nitro-phényl-acétate en présence d'acétate d'éthyle et bicarbonate de sodium. Le complexe est détruit par H_2S en milieu acétique. L'ε-acétyl-lysine isolée par évaporation, est recristallisée dans un mélange hydro-alcoolique. F 250° (déc.); N %, calculé, 14,90; trouvé, 14,90.

α, N-*acétyl-lysine.* — Le complexe de cuivre est traité au chlorure de carbo-benzoxy avec NaOH. H_2S permet de libérer l'ε-carbo-benzoxy-lysine. Celle-ci est acétylée par Ac_2O et NaOH pour donner l'ε-carbo-

benzoxy-α-acétyl-lysine qui est à son tour soumise à une hydrogénation catalytique. Le radical carbo-benzoxy se transforme en toluène et CO_2 et l'α-acétyl-lysine libérée est précipitée par addition d'alcool à chaud. F 237° (déc.); N %, calculé, 14,90; trouvé, 14,90.

Chromatographie :

Support : silice G, couche de 250 μ.

Éluant : chloroforme, méthanol, ammoniaque à 17 % (2/2/1).

Révélateur : réactif à la ninhydrine.

R_f : ε-acétyl-lysine, 0,68; α-acétyl-lysine, 0,38.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) G. CHATELUS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2523; *Thèse de Doctoral*, Clermont-Ferrand, 1962.

(2) K. DOSE, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1251.

(3) S. EMOTO et M. ANDO, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 35, 1961, p. 1027.

(4) G. CHATELUS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 930, *fig.* 2.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
71, boulevard Cote-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'indoles aminés en -4 ou -5 par substitution « arynique ».* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Yung Huang** et **Jean Igolen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une préparation commode du bromo-5 indole est décrite ainsi que sa transformation par des amidures en indoles portant des fonctions aminées en -4 et en -5. Une bromo-5 tryptamine a été cyclisée sur le sommet -4.

Plusieurs composés indoliques fort importants sont substitués en position -4. L'atome lié au noyau est, soit du carbone comme dans l'acide lysergique ([1]), soit de l'oxygène comme dans la psilocybine ([1]), soit de l'azote comme dans certains produits du métabolisme des tryptamines ([2]).

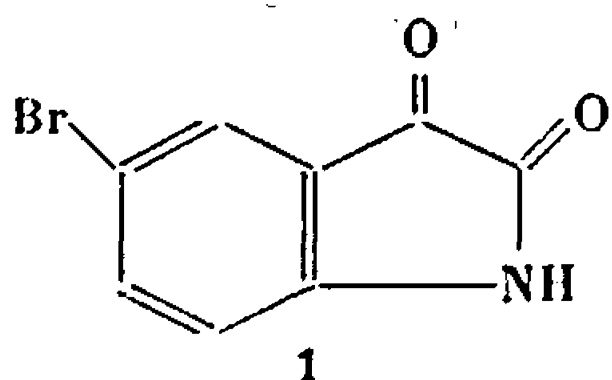
La synthèse de tels composés n'est pas très facile. Une des raisons est que les synthèses du noyau indolique qui utilisent des dérivés de l'aniline *m*-substituée conduisent à des mélanges d'indoles -4 et surtout -6 substitués. L'indole lui-même réagit par son noyau pyrrolique. On a pu diriger les substitutions électrophiles sur le noyau benzénique en réduisant transitoirement le noyau pyrrolique, les indolines se substituent, en effet, en -5 [([3]), ([4])].

Nous avons examiné la possibilité d'obtenir des indoles portant une fonction amine par la substitution « arynique » ([5a]) qui nous avait permis ([5b]) de cycliser sur ce sommet une chaîne carbonée.

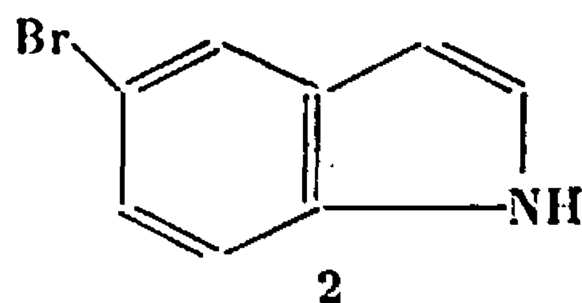
Le bromo-5 indole 2 a été obtenu par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium ([6]) de la bromo-5 isatine 1 facilement accessible. Par traitement à l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide, il a fourni 42 % d'un mélange d'amino-4 (3, $X = NH_2$) et d'amino-5 (4, $X = NH_2$) dans des proportions de 60 et 40 %, qu'on a séparés par chromatographie sur alumine et identifiés à des échantillons authentiques d'amino-4 ([7]) et d'amino-5 indoles ([4]). L'amino-6 indole ([4]) est absent du mélange réactionnel qui contient un peu d'indole et de produit de départ. Le chloro-5 indole ([8]) (4, $X = Cl$) a fourni 40 % des mêmes amines dans des proportions un peu différentes : 77 % de 3 ($X = NH_2$) et 23 % de 4 ($X = NH_2$). Le chloro-4 indole ([9]) (3, $X = Cl$) a, lui aussi, fourni 45 % d'un mélange de 75 % de 3 ($X = NH_2$) et 25 % de 4 ($X = NH_2$). Cela semble indiquer que, dans le cas des chloroindoles, la substitution s'est bien faite par le « déhydro-4.5 indole ». Un seul essai a été fait en remplaçant le potassium par le sodium pour 3 ($X = Cl$), le rendement est de l'ordre de 15 % avec les mêmes proportions d'isomères que dans le cas précédent.

Le traitement du bromo-5 indole par la pipéridine lithiée au butyllithium dans l'éther a fourni 59 % d'un mélange de deux amines isomères dans des proportions de 60 % de 3 ($X = C_5H_{10}N$) et 40 % de 4 ($X = C_5H_{10}N$). Des produits identiques ont été obtenus en traitant respectivement

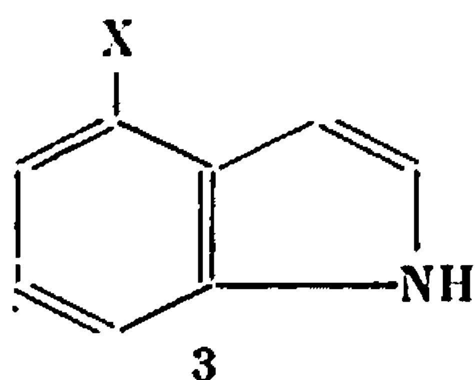
l'amino-4 et l'amino-5 indole par le pentaméthylène dibromure, ce qui conduit aux mêmes pipéridino-4 et -5 indoles. (3, $X = C_5H_{10}N$), F 117-118°, $C_{13}H_{16}N_2$; (4, $X = C_5H_{10}N$), F 94-95°, $C_{13}H_{16}N_2$. Le pipéridino-6 indole authentique, F 154-155°, $C_{13}H_{16}N_2$, préparé à partir de l'amino-6 indole authentique, est absent du mélange réactionnel. Les proportions obtenues sont à rapprocher de celles que fournissent dans les mêmes conditions les halonaphtalènes : 30 % α et 70 % β-pipéridino-naphtalènes ([9]).



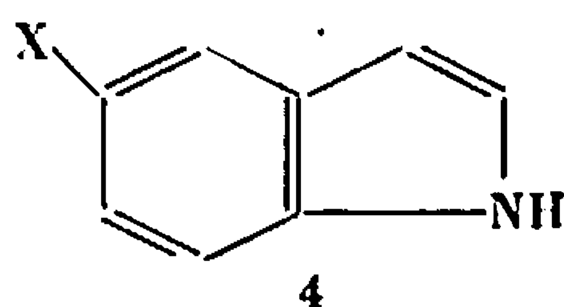
1



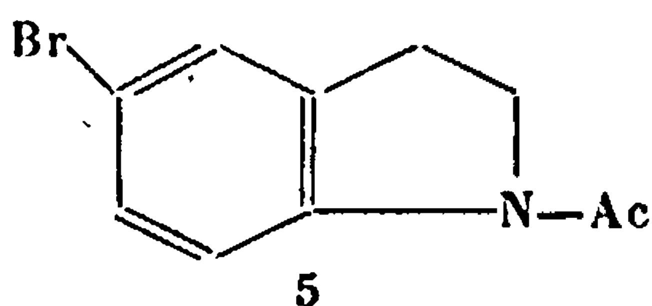
2



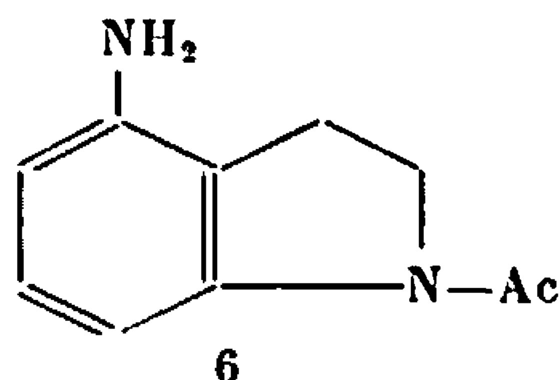
3



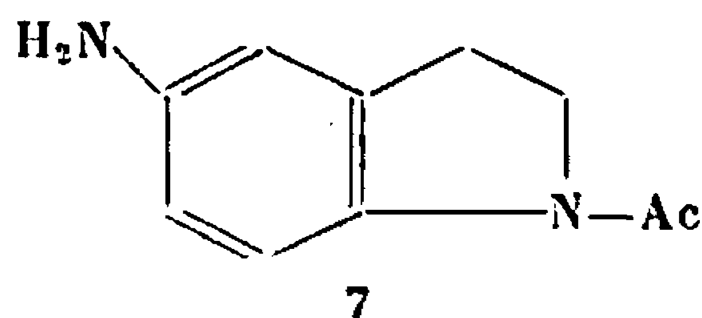
4



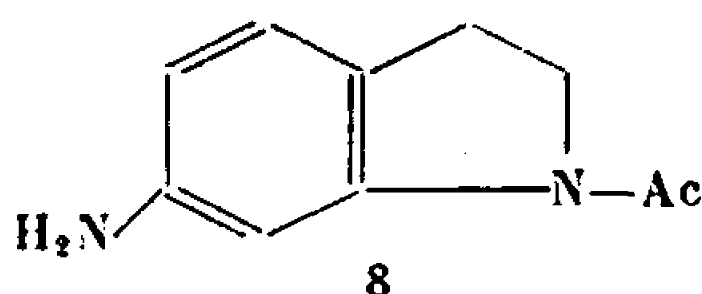
5



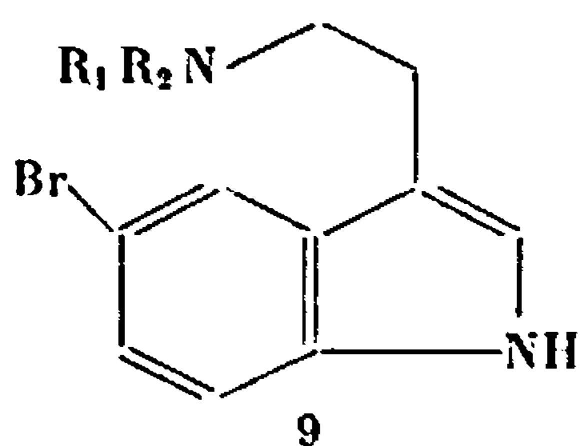
6



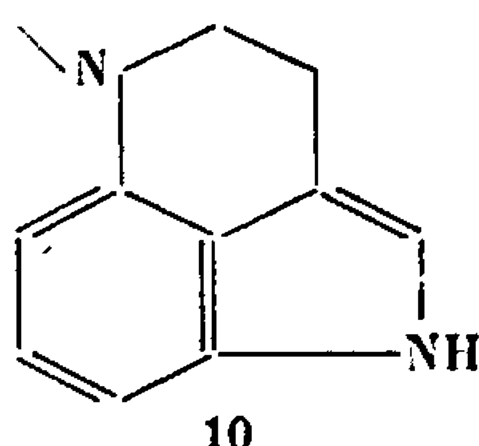
7



8



9



10

Le traitement de la bromo-5 N-acétyl-indoline par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide a fourni 40 % d'un mélange constitué de 65 % de 6 et 35 % de 7 séparés par chromatographie sur colonne d'alumine et plaques préparatives de silice. La structure de 7 a été comparée par identification à l'échantillon authentique ([10]) et par désacétylation et aromatisation sur bioxyde de manganèse ([11]) en amino-5 indole (4, $X = NH_2$). L'absence de 8 dans le mélange a été montrée par comparaison avec un échantillon authentique ([12]). La structure de 6, F 177-178°, $C_{10}H_{12}ON_2$, a été confirmée par désacétylation et aromatisation en amino-4 indole (3, $X = NH_2$).

Enfin le bromo-5 indole traité par l'oxyde d'éthylène ([13]) a fourni le tryptophol correspondant, F 84-85°, $C_{10}H_{10}ONBr$ qui a été transformé par le tribromure de phosphore dans l'éther en bromure correspondant, qui a été condensé avec des amines pour obtenir les bromo-5 tryptamines suivantes :

9, $R_1 = R_2 =$ Me, F 97-98°, $C_{12}H_{15}N_2Br$;
$R_1 = R_2 =$ Ét, F 84-85°, $C_{14}H_{19}N_2Br$;
$R_1 = R_2 =$ Pr, chlorhydrate, F 182-183°, $C_{16}H_{23}N_2Br$, HCl;
Pyrrolidine, F 109-110°, $C_{14}H_{17}N_2Br$;
$R_1 =$ H, $R_2 =$ Me, F 93-94°, $C_{11}H_{13}N_2Br$.

Cette dernière amine a été cyclisée par le butyl- ou le phényllithium et la diéthylamine dans l'éther [technique de ([14])] en composé tricyclique 10, F 121-123° identifié à un échantillon authentique ([15]) fourni par le Docteur Hester.

(*) Séance du 26 juin 1967.

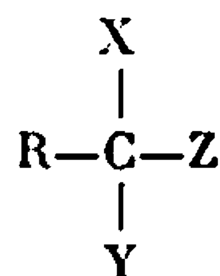
([1]) D. F. Downing dans Maxwell Gordon, *Psychopharmacological agents*, Academic Press, New York, 1964, p. 555.
([2]) F. Märki, A. V. Robertson et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3341.
([3]) (*a*) A. P. Terent'ev et M. N. Preobrazhenskaya, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 118, 1958, p. 302; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 11003;
(*b*) A. P. Terent'ev et M. N. Preobrazhenskaya, *Zhur. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 317; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 21874;
(*c*) J. Thesing, G. Semler et G. Moth, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2205.
([4]) H. E. Johnson et D. G. Crosby, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2794.
([5]) (*a*) R. Huisgen, *Benzyne chemistry* dans A. Zeiss, *Organometallic chemistry*, Reinhold, New York, 1960, p. 36;
(*b*) M. Julia, F. Le Coffic, J. Igolen et M. Baillarge, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 118.
([6]) A. Carlsson, H. Corrodi et T. Magnusson, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1231.
([7]) H. Pleininger, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 370.
([8]) B. Heath-Brown et P. G. Philpott, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 7185.
([9]) F. Uhle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 761.
([10]) R. Ikan, E. Hoffmann, E. D. Bergmann et A. Galun, *Israel J. Chem.*, 2, 1964, p. 37; *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 5596 *h*.
([11]) A. B. A. Jansen, J. M. Johnson et J. R. Surtees, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5573.
([12]) A. P. Terent'ev, M. N. Preobrazhenskaya, A. S. Bobkov et G. M. Sorokina, *Zhur. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 2541; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 10991 *h*.
([13]) M. Julia, H. Igolen et J. Lenzi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2291.
([14]) R. Huisgen et H. König, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 203.
([15]) J. B. Hester Jr, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1158.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

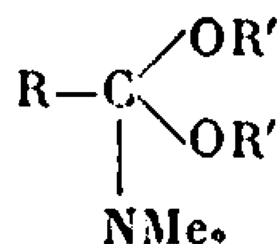
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de composés à fonction trivalente mixte.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas, Daniel Olschwang** et **Michel Chatzopoulos**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'un N, N-diméthylamide sur le sulfate de méthyle donne un complexe qui, traité par un alcoolate, permet d'obtenir des dialkoxy-1,1 diméthylamino-1 dérivant d'une nouvelle fonction trivalente.

Alors que les orthoesters sont bien décrits et relativement stables, on ne connaît pratiquement pas d'exemple de fonctions trivalentes mixtes :

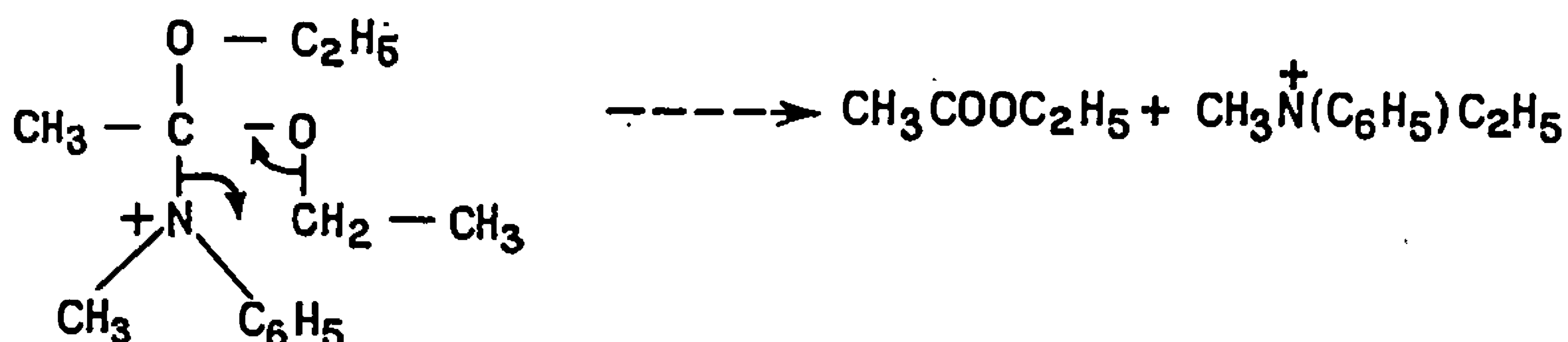


Les composés obtenus en remplaçant X par Cl, Y et Z par deux O n'ont jamais pu être isolés [(1), (2)]. Dans le cas où X est un atome d'azote, Y et Z deux atomes d'oxygène, on trouve récemment deux exemples particuliers [(3), (4)], mais les auteurs n'en ont pas publié les caractéristiques complètes : les spectres infrarouges qui, précisément dans ce cas, constituent un critère de pureté important, n'ont jamais été décrits. Certains de ces auteurs indiquent l'échec de leurs tentatives pour préparer des composés linéaires :



où R' et R sont des groupes saturés.

Ayant essayé de préparer de telles structures par échange en milieu acide entre l'orthoacétate d'éthyle et une amine lourde (N-méthylaniline), nous avons noté que l'échange s'effectuait, mais que le composé souhaité évoluait dans le milieu réactionnel; il se formait en particulier de la N,N-méthyléthylaniline suivant le mécanisme :



Par contre, en additionnant goutte à goutte, vers —30° un complexe (5) obtenu par réaction stœchiométrique d'un N,N-diméthylamide sur le sulfate de méthyle, à une solution de méthylate de sodium dans le minimum de méthanol, nous obtenons, après évaporation à sec et distillation, les composés A (tableau I).

TABLEAU I.

A.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	IR (cm^{-1}) entre 1000 et 1100.	R. M. N.	δ(10^{-6}).
$H-C(O-CH_3)_2-N(CH_3)_2$	70	106/760	1,3962/20	1045 1060 1080 1105	$-N(\underline{CH_3})_2$ $-C(O\underline{CH_3})_2$ $-C-\underline{H}$	2,15 3,15 4,16
$H-C(O-C_2H_5)_2-N(CH_3)_2$	70	100/260	1,3974/18	1025 1050 1100 1115	$>C(O-CH_2-\underline{CH_3})_2$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $>C(O-\underline{CH_2}-CH_3)_2$ $-C-\underline{H}$	1,16 2,19 3,47 4,42
$CH_3-C(O-C_2H_5)_2-N(CH_3)_2$	25 65 (6)	36/8	1,4112/18	1045 1060 1080 1095	$\underline{CH_3}-C(OCH_2-\underline{CH_3})_2$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $>C(O\underline{CH_2}-CH_3)_2$	1,16 2,19 3,42
$C_2H_5-C(O-CH_3)_2-N(CH_3)_2$	25 65 (6)	30/12	1,4178/21	1010 1060 1080 1090	$-C-CH_2-\underline{CH_3}$ $-C-\underline{CH_2}-CH_3$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $>C(O\underline{CH_3})_2$	0,85 1,70 2,38 3,12
$C_6H_5-C(OC_2H_5)_2-N(CH_3)_2$	40	$32/10^{-5}$	1,4896/22	1030 1055 1080 1110	$>C(OCH_2-\underline{CH_3})_2$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $>C(\underline{OCH_2}-CH_3)_2$ $-C-\underline{C_6H_5}$	1,16 2,08 3,48 7,30

Remarques :

— les composés diéthoxy se préparent en opérant en fin de réaction en présence d'un excès d'éthanol;

— les N,N-diméthylamides ont été préparés par action des chlorures d'acide sur la diméthylamine à —80°C (les chlorures d'acide eux-mêmes obtenus par échange à partir du chlorure de benzoyle et de l'acide correspondant);

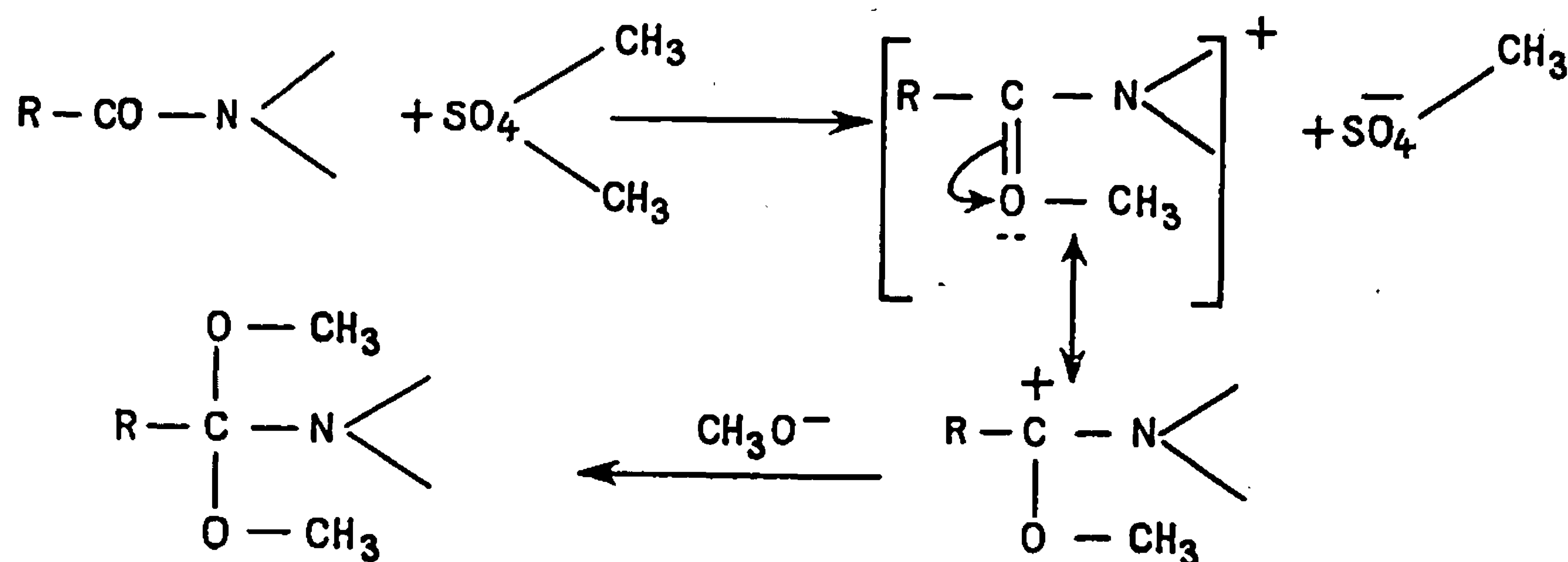
— la structure des composés a été établie, leur pureté vérifiée par analyse C,H,N, et spectrographie infrarouge (absence de bandes amide et alcool).

Ces composés permettent d'obtenir, avec un rendement de 70-80 %, grâce à une réaction d'échange avec le glycol, de nouveaux dérivés (B) du dioxolanne (tableau II).

TABLEAU II.

B.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Infrarouge (cm⁻¹) entre 900 et 1100.	R. M. N. δ(10⁻⁶).	
$CH_3-C(O-CH_2)(O-CH_2)$; $-N(CH_3)_2$	$50/_{28}$	$1,4260/_{20}$	950 965 980 1030 1050 1095	$-C-\underline{CH_3}$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $O-\underline{CH_2}$, $O-\underline{CH_2}$	1,27 2,20 3,82
$C_2H_5-C(OCH_2)(OCH_2)$; $-N(CH_3)_2$	$42/_{12}$	$1,4316/_{22}$	905 945 1010 1040 1060 1090	$-C-CH_2-\underline{CH_3}$ $-C-\underline{CH_2}-CH_3$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $O-\underline{CH_2}$, $O-\underline{CH_2}$	0,85 1,65 2,20 3,82
$C_3H_7-C(OCH_2)(OCH_2)$; $-N(CH_3)_2$	$55/_{12}$	$1,4338/_{21}$	900 945 970 1010 1030 1060 1090	$-C-CH_2-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$ $-C-\underline{CH_2}-C_2H_5$ $-N(\underline{CH_3})_2$ $O-\underline{CH_2}$, $O-\underline{CH_2}$	0,85 à 1 1,55 2,20 3,82

En ce qui concerne le mécanisme de formation des composés A, nous proposons le schéma suivant :



(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) H. Bagantz et L. Domaschke, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 653.
(2) S. M. Mc Elvain, *Chem. Rev.*, 45, 1949, p. 453.
(3) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön et G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.*, 641, 1961, p. 1.
(4) H. Brechbühler, H. Buchi, E. Hatz, J. Schreiber et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1746.
(5) H. Bredereck, F. Effenberger et G. Simchen, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1350.

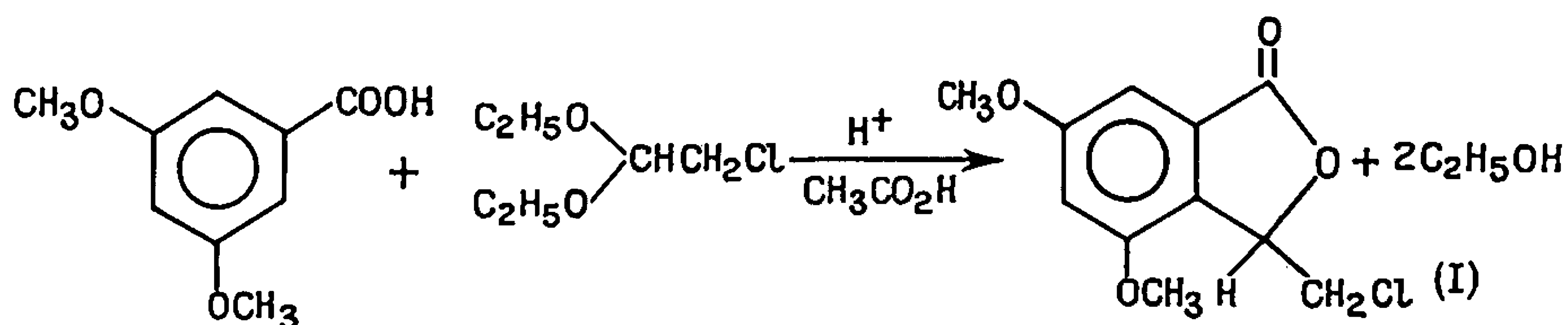
(6) Les rendements les plus faibles concernent l'obtention du dérivé parfaitement pur.

(Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines sur le diméthoxy-4.6 chlorométhyl-3 phtalide.* Note (*) de Mme COLETTE BROQUET et M. JEAN-PIERRE GENET, présentée par M. Henri Normant.

On synthétise le diméthoxy-4.6 chlorométhyl-3 phtalide et on étudie son comportement vis-à-vis des différentes classes d'amines.

Le chloracétal diéthylique se condense sur l'acide diméthoxy-3.5 benzoïque, en milieu acide et fournit la lactone de l'acide diméthoxy-3.5 (α-hydroxy β-chloroéthyl)-2 benzoïque (I).



Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par l'un de nous ([1]) à partir de l'acide gallique en présence de H_2SO_4.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un mélange de 50 g d'acide diméthoxy-3.5 benzoïque et 42,1 g de chloracétal dans 600 cm³ de CH_3CO_2H, on ajoute goutte à goutte, en agitant fortement, un mélange de 350 cm³ de HCl et 150 cm³ de CH_3CO_2H. Après une nuit à température ambiante, puis un chauffage de 10 h à 50-55° la solution devient limpide. Le tout est alors abandonné à température ambiante jusqu'à précipitation de la lactone (I). La réduction du filtrat permet de recueillir une autre fraction de ce composé. Le diméthoxy-4.6 chlorométhyl-3 phtalide (I) fond à 131°, aiguilles jaunes (alcool). Rdt 52 %.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_4Cl$, calculé % : C 54,45; H 4,57; Cl 14,61; trouvé %, C 54,18; H 4,71; Cl 14,81.

Infrarouge : ν(C=O), lactonique : 1775 cm⁻¹.

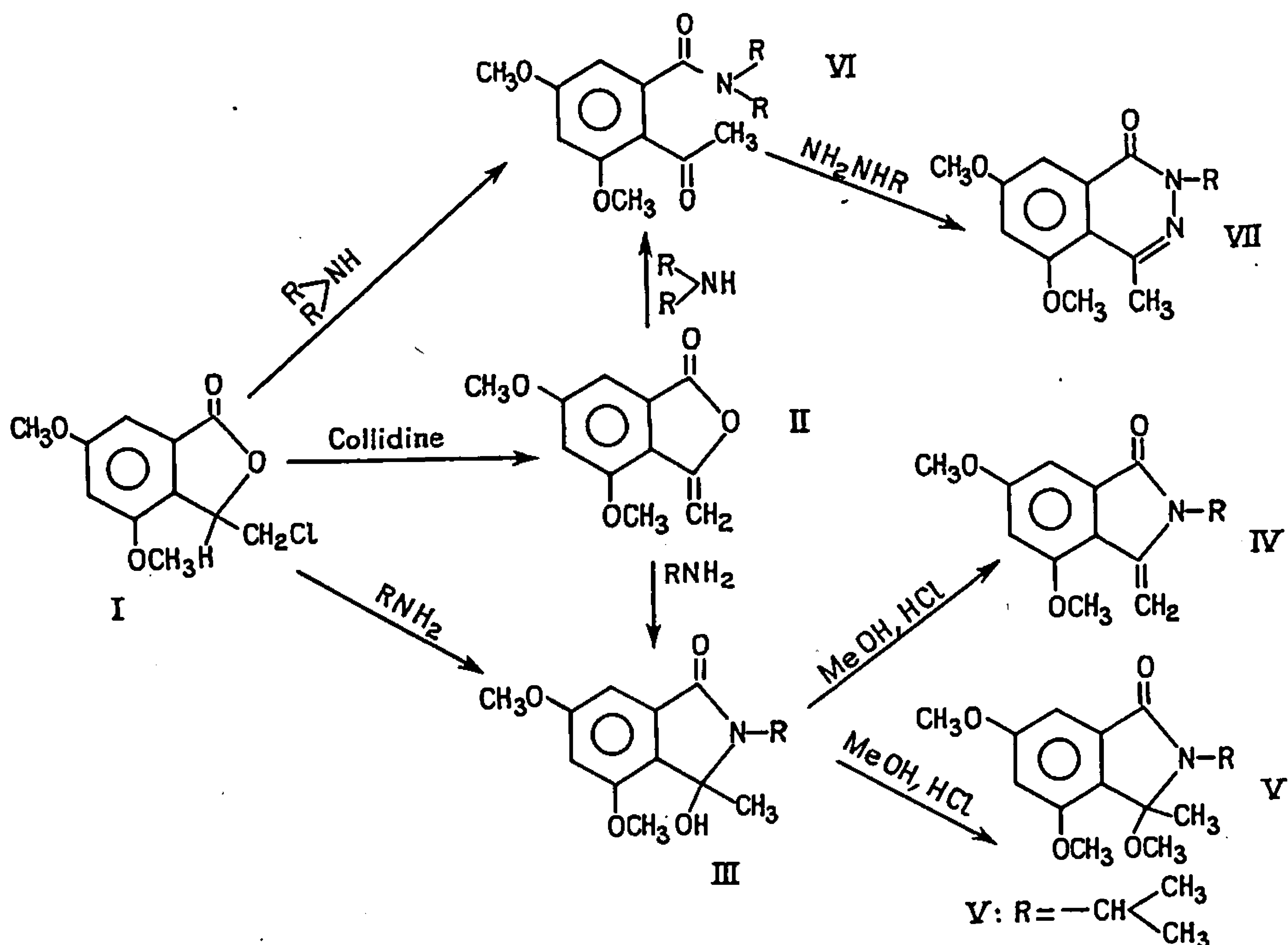
Vène et Tirouflet ([2]) ont montré que la présence d'un substituant en -3 diminuait la réactivité du cycle lactonique, alors qu'un substituant en -6 l'augmentait. Ce chlorométhyl-3 phtalide (I) est insoluble dans les bases faibles et ne donne pas d'ester alcool.

Nous avons soumis ce phtalide (I) à l'action des amines.

Les phtalides réagissent en général sur l'ammoniac et sur les amines primaires pour donner, suivant les conditions expérimentales, des O-hydroxyméthyl-benzamides ou des phtalimidines [([3]), ([4])].

L'action des amines secondaires a été peu étudiée. La diméthylamine sur la méconine a permis d'obtenir l'hydroxyméthyl-6 diméthoxy-2.3 N, N-diméthylbenzamide ([5]).

Toutes ces réactions se font en solution alcoolique. Dans notre cas, en opérant à chaud, en solution méthanolique, seul un produit de substitution du chlore par un groupement méthoxy se forme. Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : on chauffe à reflux, 6 h, dans du benzène anhydre un mélange de phtalide (I) et d'un excès d'amine. Après filtration du chlorhydrate d'amine formé, l'élimination du solvant laisse des cristaux purifiés dans l'éther. Le premier stade de la réaction correspond



à une déshydrohalogénation en méthylène-3 phtalide (II), l'ouverture du cycle lactonique par une deuxième molécule d'amine devenant alors plus aisée. Le diméthoxy-4.6 méthylène-3 phtalide (II), F 133° (méthanol), obtenu par action de la collidine sur (I) conduit aux mêmes résultats.

A. Action des amines primaires et de l'ammoniac. — Il y a formation de diméthoxy-4.6 méthyl-3 hydroxy-3 phtalimidines N-substituées (III) :

				Analyses.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
(III).	R.	F (°C).	Rdt (%).	C.	H.	N.	C.	H.	N.
a.....	H	176	50	59,17	5,87	6,27	58,50	6,17	6,36
b.....	C_2H_5	150	50	62,13	6,83	5,57	62,39	7,11	5,58
c.....	$CH(CH_3)_2$	121	92	63,40	7,22	5,28	63,07	7,34	5,15
d.....	C_4H_9	128	65	64,50	7,58	5,01	64,70	7,46	5,22

Infrarouge : ν(C=O), 1670-1675 cm^{-1} ; ν(OH), 3310-3320 cm^{-1} (OH associé).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zen-Ichi Horii [6] sur des hydroxy-3 phtalimidines provenant de la réduction de phtalimides.

Le spectre R. M. N., réalisé sur (III *c*) montre en particulier :

1 singulet à $1,7 \cdot 10^{-6}$ (CH_3 en -3);

1 singulet à $4,03 \cdot 10^{-6}$ (OH tertiaire).

Le chauffage de ces hydroxyphtalimidines dans le méthanol en présence de HCl a conduit aux méthylène-3 diméthoxy-4.6 phtalimidines N-alcoylées (IV) au lieu des dérivés méthoxylés en -3 attendus [7].

			Analyses.					
			Calculée %.			Trouvé %.		
(IV).	R.	F (°C).	C.	H.	N.	C.	H.	N.
a.....	C_2H_5	107	66,94	6,49	6,00	66,63	6,66	6,18
b.....	C_4H_9	86	68,95	7,71	5,37	69,55	7,74	5,67
c.....	$CH(CH_3)_2$	108	68,00	6,93	5,67	68,29	7,23	5,57

Infrarouge : ν(C=O), 1690-1700 cm^{-1}; ν(C=C), 1630-1650 cm^{-1}.

Seul le composé N-isopropyl (III *c*) a conduit à la diméthoxy-4.6 méthoxy-3 méthyl-3 N-isopropyl-phtalimidine (V), F 130°.

B. Action des amines secondaires. — Il y a, dans ce cas, formation d'un diméthoxy-3.5 acétyl-2 benzamide N-disubstitué (VI) :

				Analyses.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
(VI).	R, R.	F (°C).	Rdt (%).	C.	H.	N.	C.	H.	N.
a...	$(C_2H_5)_2$	92	20	64,50	7,58	5,01	64,71	7,32	5,28
b...	—N⟨ ⟩ (cycle)	87	70	65,96	7,26	4,81	65,60	6,78	4,78
c...	—N⟨ ⟩O (cycle)	144	50	61,42	5,15	4,78	61,20	5,45	5,05

Infrarouge : ν(C=O), amide tertiaire, 1630 cm^{-1}; ν (C=O), cétone, 1660 cm^{-1}.

Lorsqu'on chauffe à reflux pendant 2 h, en milieu hydroacétique, les benzamides (VI) avec l'hydrazine, il y a formation de la diméthoxy-5.7 méthyl-4 phtalazone-1 (VII *a*). La phénylhydrazine conduit à la phtalazone substituée en -2 (VII *b*). La fonction amide tertiaire se comporte ici comme un ester.

Diméthoxy-5.7 méthyl-4 phtalazone-1 (VII *a*) : F 262° (alcool propylique).

Analyse : $C_{10}H_{12}O_3N_2$, calculé %, C 60,00; H 5,49; N 12,72; trouvé %, C 60,17; H 5,62; N 12,71.

Diméthoxy-5.7 méthyl-4 phényl-2 phtalazone-1 (VII *b*) : F 184° (éthanol).

Analyse : $C_{16}H_{16}O_3N_2$, calculé %, C 68,90; H 5,79; N 9,45; trouvé %, C 68,46; H 5,92; N 9,27.

Infrarouge : ν (C=O), 1670 cm^{-1}.

Le composé (VII *a*) a été également obtenu avec un faible rendement par action directe de l'hydrazine sur le phtalide chlorométhylé (I), réaction signalée par Teppema [8] à partir du phtalide.

(*) Séance du 19 juin 1967.

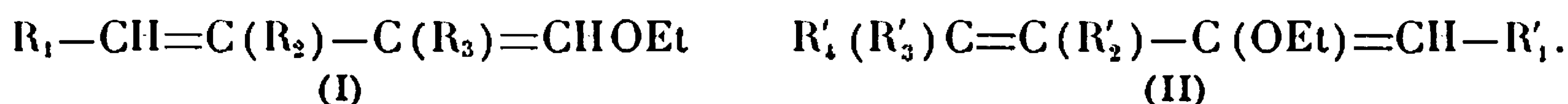
(1) R. QUELET, Mmes C. BROQUET et M. F. RUASSE, *Comptes rendus*, 259, 1948, p. 3571.
(2) J. VENE et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1375.
(3) HESSERT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 10, 1877, p. 1445.
(4) W. THEILACKER et H. KALENDA, *Liebig's Ann.*, 584, 1953, p. 87.
(5) J. BLAIR, J. J. BROWN et G. T. NEWBOLD, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 708.
(6) ZEM ICHI HORII et coll., *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2273.
(7) A. DUNET et A. WILLEMART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 1081.
(8) J. TEPPEMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 42, 1923, p. 30.

*(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la stéréochimie des diènes fonctionnels. Transpositions dans la série des éthoxy-diènes*-1.3. Note (*) de MM. **Gérard Jean Martin** et **Jean-Paul Gouesnard**, présentée par M. Henri Normant.

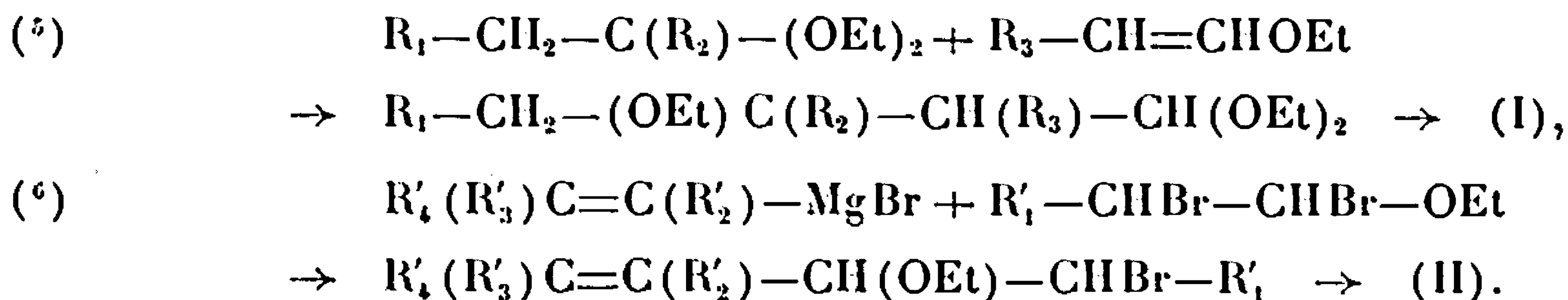
Une étude structurale systématique des éthoxy-1 (I) et éthoxy-2 (II) diènes-1.3 a permis de mettre en évidence plusieurs transpositions qui se produisent lors des réactions de préparation. On observe en particulier une isomérisation éthoxy-2 → éthoxy-1 et un réarrangement isopropényle-propényle. Dans certains cas, la pyrolyse de triéthoxyalcanes peut conduire à des éthoxy-1 diènes-1.3 possédant un groupe vinylique ou propénylique terminal.

Nous avons utilisé les premiers termes éthoxydiéniques pour préparer des cétones éthyléniques [1] et pour étudier le mécanisme de la réaction de Vilsmeier-Haack [[2], [3]], mais lorsqu'on veut généraliser les synthèses précédentes aux éthoxy-diènes (I) et (II) diversement substitués, les rendements deviennent mauvais et il est difficile d'isoler des produits bien définis.



$R_1{-}CH{=}C(R_2){-}C(R_3){=}CHOEt$ (I) $R'_4(R'_3)C{=}C(R'_2){-}C(OEt){=}CH{-}R'_1$. (II)

La mise au point [4] d'une méthode de séparation et d'identification structurale des éthoxy-diènes nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de transpositions lors des réactions de préparation de (I) et (II) :



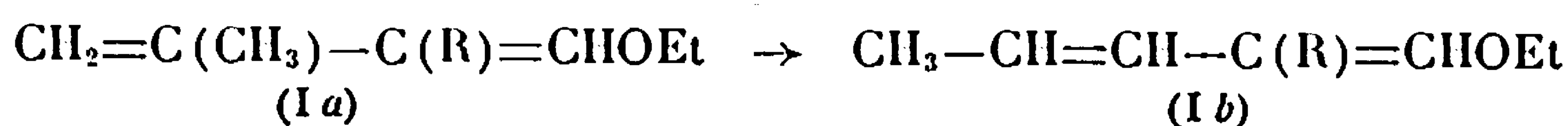
[5] $R_1{-}CH_2{-}C(R_2){-}(OEt)_2 + R_3{-}CH{=}CHOEt$

$\rightarrow R_1{-}CH_2{-}(OEt)C(R_2){-}CH(R_3){-}CH(OEt)_2 \rightarrow$ (I),

[6] $R'_4(R'_3)C{=}C(R'_2){-}MgBr + R'_1{-}CHBr{-}CHBr{-}OEt$

$\rightarrow R'_4(R'_3)C{=}C(R'_2){-}CH(OEt){-}CHBr{-}R'_1 \rightarrow$ (II).

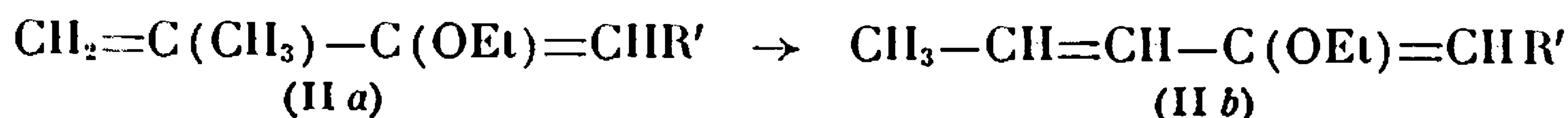
A. Une première transposition s'observe sur des éthoxy-diènes présentant un groupe isopropényle $CH_2{=}C(CH_3)$-terminal. La comparaison des indices de Kovats [4] correspondant aux différents pics des chromatogrammes (identifiés au préalable par R. M. N.) permet d'attribuer sans ambiguïté la structure propénylique $CH_3{-}CH{=}CH$. Les résultats de cette transposition, qu'on rencontre dans les séries (I) et (II), sont indiqués ci-dessous.



$CH_2{=}C(CH_3){-}C(R){=}CHOEt$ (I *a*) $\rightarrow$ $CH_3{-}CH{=}CH{-}C(R){=}CHOEt$ (I *b*)



R = H. (I *a*) 90 % ; (I *b*) 10 %. R = CH_3. (I *a*) 80 % ; (I *b*) 20 %.



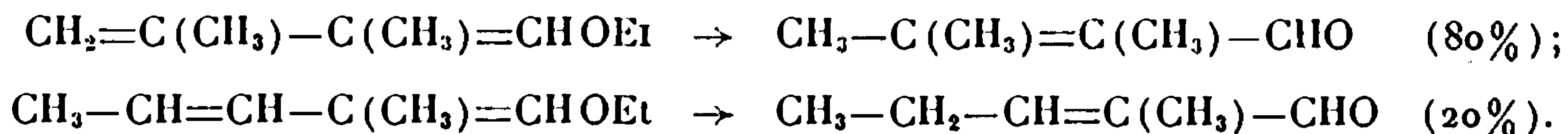
$CH_2{=}C(CH_3){-}C(OEt){=}CHR'$ (II *a*) $\rightarrow$ $CH_3{-}CH{=}CH{-}C(OEt){=}CHR'$ (II *b*)



R′ = H. (II *a*) 60 % ; (II *b*) 40 %. R′ = CH_3. (II *a*) 90 % ; (II *b*) 10 %.

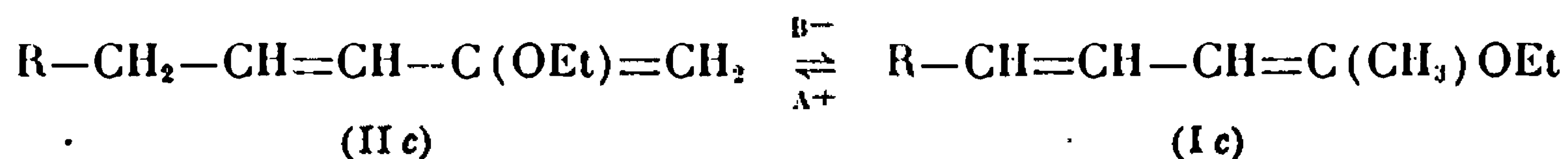
Les pourcentages indiqués concernent l'ensemble des stéréoisomères qu'on peut envisager pour chaque composé. Dans le cas où R′ = H, l'éthoxy-2 pentadiène se transforme à nouveau en un autre diène par transposition prototropique (§ B).

— L'hydrolyse acide fournit une vérification de cette transposition en conduisant aux deux aldéhydes attendus.


$$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CHOEt \rightarrow CH_3{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CHO \quad (80\%);$$
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CHOEt \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CHO \quad (20\%).$$

— Il faut souligner que les bromures de départ et les aldéhydes et cétones étaient purs à 99 %. Par ailleurs, on a montré par R. M. N. [7] que le magnésien du bromo-2 propène ne contenait pas de bromure de propényle magnésium (à la précision de la méthode près). Une étude des intermédiaires, triéthoxyalcanes et halogénoéthylines, ainsi que des essais de deutériation sont en cours, afin de préciser le mécanisme. Il est possible que la migration du méthyle se fasse pas l'intermédiaire d'un cyclopropane intermédiaire. Par ailleurs, il semble que cette transposition thermique soit accentuée par la basicité du milieu.

B. Une transposition carbanionique a été observée avec les éthoxy-2 diènes-1.3


$$\underset{(II\,c)}{R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C(OEt){=}CH_2} \underset{A^+}{\overset{B^-}{\rightleftharpoons}} \underset{(I\,c)}{R{-}CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)OEt}$$

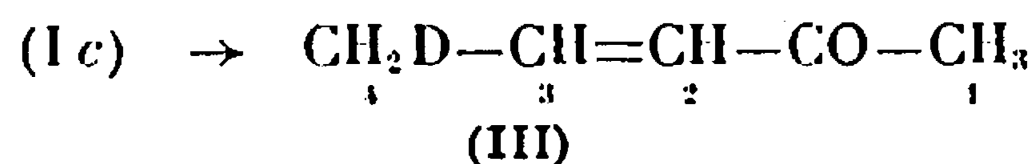
A cet égard, rappelons qu'une transposition basique analogue a été mise en évidence par Bertrand en série éthoxy-ène-yne [8]. L'éthoxy-2 diène se présente sous les deux formes *cis* et *trans* tandis que nous n'avons mis en évidence que la forme *trans* de l'éthoxy-1 (il se pourrait que le *cis* soit instable et des études thermodynamiques en cours tentent de préciser ce point).

R = H.		KOH-glycol.	$(CH_3)_3COK$, $(CH_3)_3COH$.	$(CH_3)_3COK$, DMSO.
(II *c*)	*cis* %.........	25–35	70–80	0–5
	trans %.......	40–45	10–20	30–35
(I *c*)	*trans* %.......	35–45	5–10	67–70

Si la potasse n'apparaît pas comme un agent très sélectif, le couple diméthylsulfoxyde-tertiobutylate de potassium favorise la transposition en éthoxy-1 tandis que l'alcool tertiobutylique oriente la réaction dans le sens éthoxy-2. Nous pouvons donc obtenir ainsi les diènes relativement purs et utilisables en synthèse.

a. Par hydrolyse acide à l'eau ordinaire, (I *c*) et (II *c*) donnent la même cétone, mais l'emploi de l'eau lourde conduit à deux cétones différentes

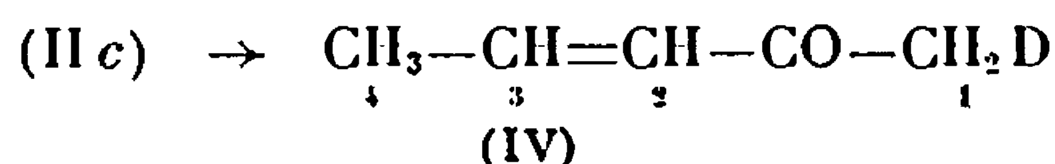
identifiées par R. M. N. On note que le diène (I*c*) préalablement transposé s'isomérise au cours de l'hydrolyse en (II*c*), diène de départ



$$(\mathrm{I}\,c) \rightarrow \underset{4}{\mathrm{CH_2D}}-\underset{3}{\mathrm{CH}}=\underset{2}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CO}-\underset{1}{\mathrm{CH_3}}$$
(III)

3H : 6 triplets (111) centrés à $6{,}92.10^{-6}$/TMS;

$J_{3H\text{-}2H} = 15{,}9$ Hz, $J_{3H\text{-}4H} = 6{,}65$ Hz, $J_{3H\text{-}D} = 1$ Hz, $J_{4H\text{-}D} = 2{,}3$ Hz.



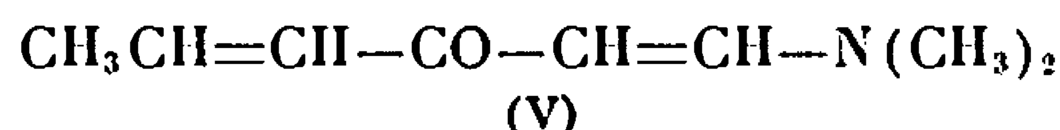
$$(\mathrm{II}\,c) \rightarrow \underset{4}{\mathrm{CH_3}}-\underset{3}{\mathrm{CH}}=\underset{2}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CO}-\underset{1}{\mathrm{CH_2D}}$$
(IV)

1 H : 1 triplet (111) centré à $2{,}18.10^{-6}$/TMS;

$J_{1H\text{-}D} = 2{,}20$ Hz.

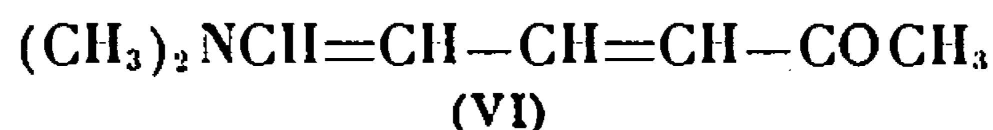
Les effets isotopiques sur δ_4 (III) et sur δ_1 (IV) sont respectivement de 0,015 et $0{,}018.10^{-6}$. Un comportement analogue se manifeste avec le méthyl-3 éthoxy-2 diène-1.3 qui se transpose en éthoxy-2 pentadiène-1.3 puis en éthoxy-2 pentadiène-2.4. Dans ce cas, l'hydrolyse à l'eau lourde conduit à un mélange de trois cétones mono-deutériées [(III), (IV) et $CH_2=C(CH_3)-COCH_2D$].

b. Nous avons opposé les diènes (II*c*) et (I*c*) purs à 90 %, au réactif de Vilsmeier $[(CH_3)_2NCH-Cl]^{\oplus}OPOCl_2^{\ominus}$ (2). Avec (II*c*), l'attaque électrophile se fait sur le carbone vinylique, situé en β du groupe éthoxy et on obtient



$$\mathrm{CH_3CH=CH-CO-CH=CH-N(CH_3)_2}$$
(V)

La structure de l'aminocétone obtenue a été confirmée par R. M. N. et par confrontation avec un échantillon préparé selon Kotchetkov (9). Par contre, en partant du diène transposé (I*c*), on obtient deux aminocétones en quantité égale (V) et



$$\mathrm{(CH_3)_2NCH=CH-CH=CH-COCH_3}$$
(VI)

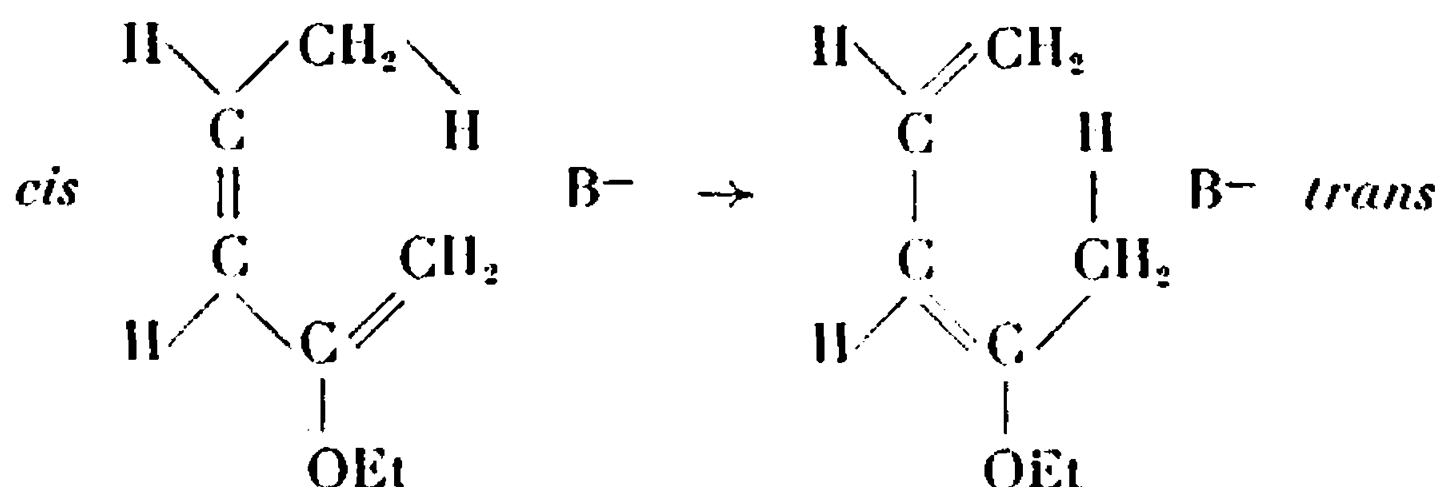
Dans ce cas, l'attaque du réactif électrophile de Vilsmeier se fait sur le carbone situé en δ du groupe éthoxy de (I*c*) et on obtient (VI); mais, dans les conditons de la réaction, (I*c*) se retranspose en (II*c*) qui donne à son tour l'aminocétone (V).

Notons qu'un produit analogue à (VI) avait déjà été signalé (10).

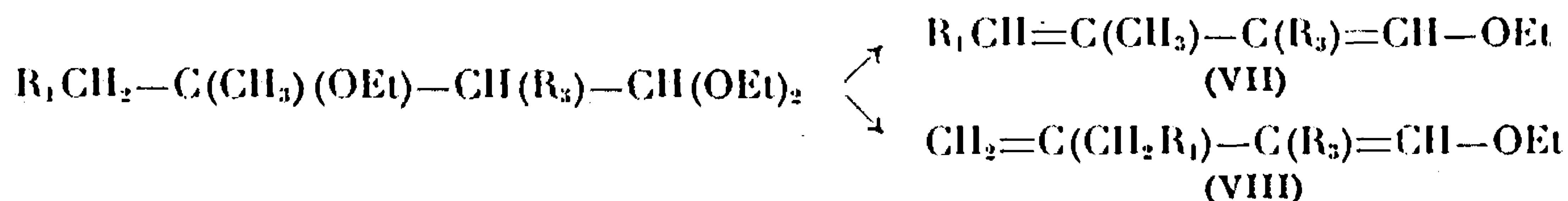
Il apparaît donc que la transposition prototropique s'effectue dans le sens éthoxy-1 → éthoxy-2 lorsqu'on opère en milieu acide (hydrolyse et réaction de Vilsmeier), tandis que la formation éthoxy-2 → éthoxy-1 est favorisée par des réactifs basiques (tertiobutylate de potassium, diméthylsulfoxyde).

Une étude cinétique et thermodynamique de la transposition montre que c'est la forme *cis* de l'éthoxy-2 pentadiène-1.3 qui se transpose pour donner un composé de structure transoïde $H-C=C-CH_3$. D'autre part,

en milieu deutérié (+ OD, + OK) la transposition s'effectue sans incorporation de deutérium dans la molécule. Ces résultats laissent supposer que le réarrangement carbanionique B^- procède selon un mécanisme intramoléculaire concerté.



C. En série éthoxy-1 diène, nous avons montré en outre qu'un enlèvement dissymétrique d'éthanol sur les triéthoxyalcanes se produit dans le cas où R_2 est différent d'un hydrogène ($R_2 = CH_3$) :



Les rendements de pyrolyse restent identiques quels que soient les substituants et sont voisins de 55 %. Si $R_3 = H$, les quantités relatives de (VII) par rapport à (VIII) sont respectivement de 3,2/1, 6.6/1 et 9/1 pour $R_1 = CH_3, (CH_3)_2CH$ et C_2H_5.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) G. J. Martin, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 541.
(2) G. J. Martin et M. L. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1637.
(3) H. Normant et G. J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1646.
(4) G. J. Martin, J. P. Gouesnard et M. L. Martin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 794.
(5) G. J. Martin et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 429.
(6) B. M. Mickailov et L. S. Povarov, *Zh. Obshch. Khim*, 29, 1959, p. 2079.
(7) G. J. Martin et M. L. Martin, *J. Organométal. Chem.*, 2, 1964, p. 2079.
(8) M. Bertrand, *Thèse*, Marseille, 1959.
(9) N. K. Kotchetkov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, p. 991.
(10) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 515.

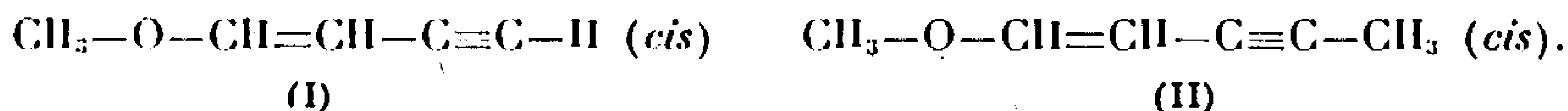
(Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des signes des couplages proton-proton dans les énynes :* (cis) *méthoxy-1 butène-1 yne-3 et* (cis) *méthoxy-1 pentène-1 yne-3.* Note (*) de Mmes **Rose-Marie Le Quan** et **Marie-Paule Simonnin**, présentée par M. Henri Normant.

Les signes des couplages proton-proton à travers trois, quatre, cinq et six liaisons ont été déterminés dans les (*cis*) méthoxy-1 butène-1 yne-3 et méthoxy-1 pentène-1 yne-3 par double irradiation sélective.

Les résultats confirment que les couplages à travers un nombre pair de liaisons sont négatifs et ceux à travers un nombre impair positifs.

La détermination des signes relatifs des constantes de couplage par double irradiation sélective, nécessite la présence de trois couplages non nuls et des déplacements chimiques suffisamment différents entre les noyaux couplés. Ces conditions sont réunies dans certains systèmes énynes, en particulier dans le (*cis*) méthoxy-1 butène-1 yne-3 (I) et le *cis*) méthoxy-1 pentène-1 yne-3 (II).


$CH_3-O-CH=CH-C\equiv C-H$ (*cis*) (I) $CH_3-O-CH=CH-C\equiv C-CH_3$ (*cis*). (II)

Les spectres de ces deux produits sont respectivement du type AMX et AMX_3. La présence de deux systèmes insaturés conjugués favorise les couplages à longue distance [(1), (2)] et l'effet mésomère de l'oxygène entraîne une grande différence de déplacement chimique entre les deux protons éthyléniques.

Les composés (I) et (II) ont été préparés selon la méthode décrite par Herbertz (3).

Tableau I.

	δ_A (*).	δ_M.	δ_X.	δ_{OCH_3}.	J_{AX} (**).	J_{MX}.	J_{AM}.
$CH_3-O-CH=CH-C\equiv C-H$..... (A) (M) (X)	6,41	4,46	3,12	3,72	0,8₅	2,4₅	6,5
$CH_3-O-CH=CH-C\equiv C-CH_3$... (A) (M) (X)	6,25	4,40	1,89	3,67	0,6	2,4₅	6,3₅

(*) δ en parties par million.
(**) J en hertz.

Les spectres ont été enregistrés avec un appareil « Varian A 60 », à l'état liquide et sans solvant, le TMS étant utilisé comme référence interne. La double irradiation a été réalisée avec un découpleur homo-nucléaire « Varian » (type V 6058). Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage sont groupées dans le tableau I. Les résultats obtenus pour l'ényne (I) sont en excellent accord avec ceux publiés par Grant (1).

Étude des signes des constantes de couplage dans le (cis) *méthoxy*-1 *butène*-1 *yne*-3 (I). — Le spectre est représenté schématiquement par la figure 1 avec la numérotation des bandes utilisée dans la suite de l'exposé. Les résultats des expériences de double irradiation, groupés dans le tableau II,

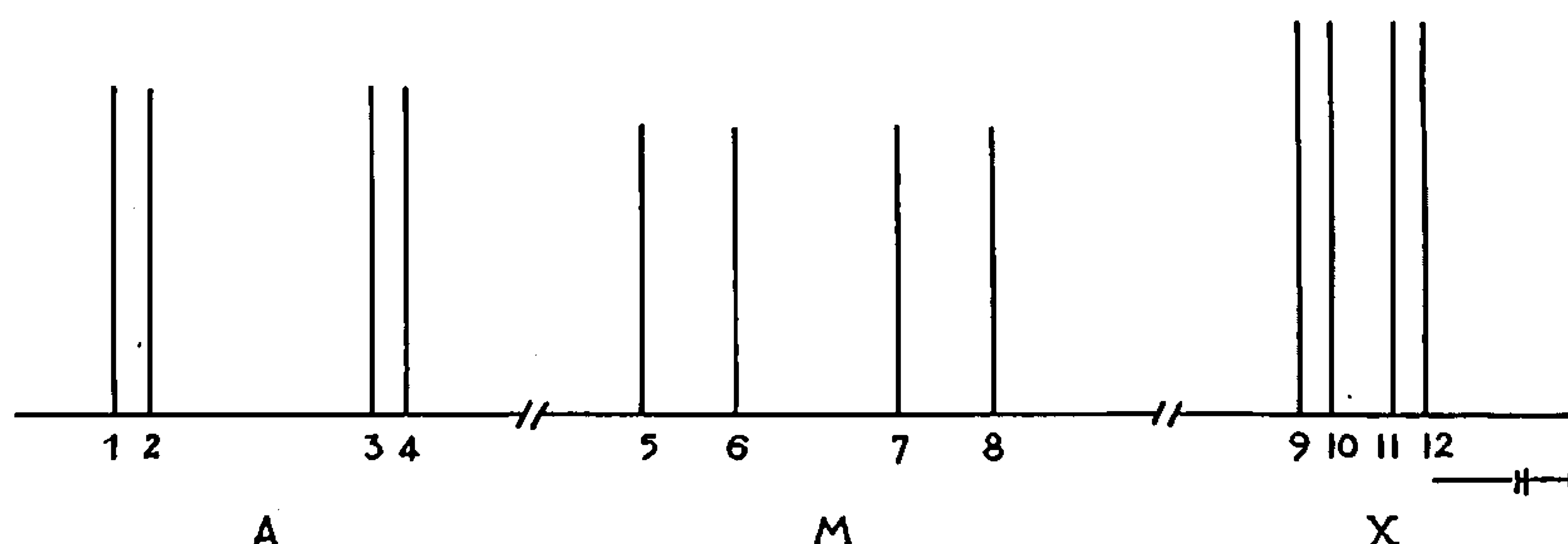


Fig. 1. — Spectre schématique de $CH_3O—CH=CH—C\equiv C—H$ (*cis*).

permettent de comparer les signes des couplages à longue distance avec celui du couplage éthylénique-*cis*. Lauterbur ([4]) a montré que ce dernier est de même signe que $J_{^{13}C-H}$, c'est-à-dire positif.

TABLEAU II:

Raies irradiées.	Raies qui coalescent	Δf (Hz).	Comparaison des signes.
1 et 2.....	11 et 12	—200,8	$^3J_{AM}.^4J_{MX} < 0$
3 et 4.....	9 et 10	—192,3	
5 et 6.....	9 et 11 (*)	— 82,5	$^3J_{AM}.^5J_{AX} > 0$
7 et 8.....	10 et 12 (**)	— 76,5	

(*) Les raies 9 et 11 coalescent sur la raie 10 et l'on observe la raie 12 à champ fort.
(**) Les raies 10 et 12 coalescent sur la raie 11 et l'on observe la raie 9 à champ faible.

Le couplage $^3J_{AM}$ étant positif on peut donc écrire :

$$^4J_{MX} < 0 \quad \text{et} \quad ^5J_{AX} > 0.$$

Ces résultats sont en accord avec les signes déterminés par analyse du spectre du vinyl-acétylène ([1]).

Étude des signes des constantes de couplage dans le (cis) *méthoxy*-1 *pentène*-1 *yne*-3 (II). — La figure 2 donne une représentation schématique du spectre de l'ényne (II) ainsi que la numérotation des bandes.

Le tableau III groupe les résultats obtenus lors de l'irradiation sélective de l'ényne (II).

Le couplage $^3J_{AM}$ étant positif ([4]) on peut donc conclure :

$$^5J_{MX} > 0 \quad \text{et} \quad ^6J_{AX} < 0.$$

La comparaison des signes des constantes de couplage obtenus pour les deux ényness, permet de tirer les conclusions suivantes :

— Les couplages à travers un nombre pair de liaisons sont négatifs et ceux à travers un nombre impair positifs, en se référant au résultat de Lauterbur : couplage éthylénique (*cis*) $^{3}J_{MX} > 0$; ceci implique une alternance des signes des constantes de couplage à longue distance en passant de l'ényne acétylénique vrai à l'ényne acétylénique méthylé.

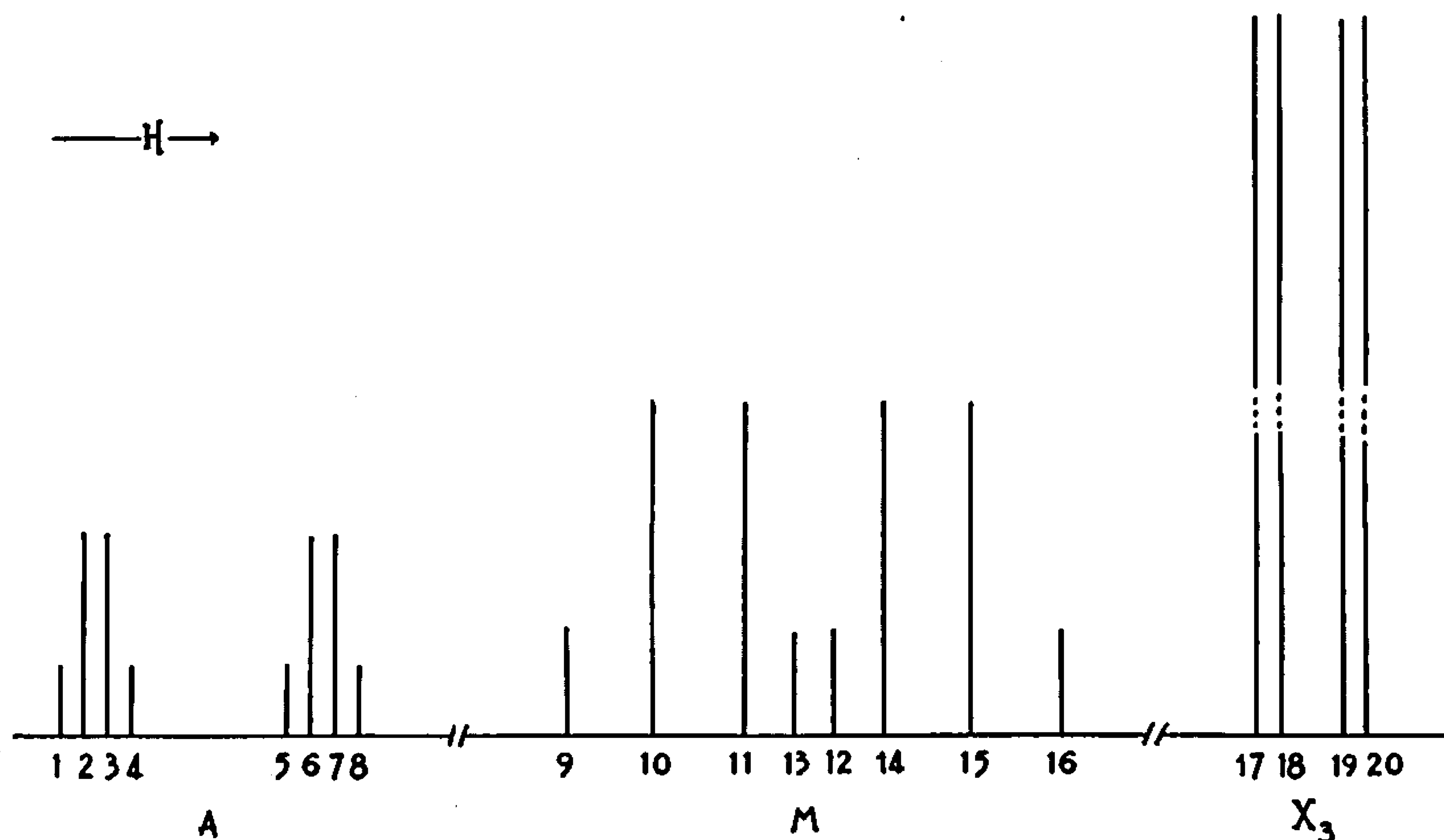


Fig. 2. — Spectre schématique de CH_3—O—CH=CH—C≡C—CH_3 (*cis*).

— Les couplages à travers quatre liaisons dans l'ényne acétylénique vrai ($^{4}J_{MX} = 2{,}4_5$ Hz) et à travers cinq liaisons dans l'ényne acétylénique méthylé ($^{5}J_{MX} = 2{,}4_5$ Hz) ont la même valeur numérique. De même les couplages à travers cinq liaisons ($^{5}J_{AX} = 0{,}8_5$ Hz) dans le composé (I) et à travers six liaisons ($^{6}J_{AX} = 0{,}6$ Hz) dans le composé (II) ont des valeurs numériques voisines.

Ces deux conclusions sont en accord avec les prévisions théoriques de Karplus [5] et avec le concept d'hyperconjugaison utilisé par Hoffman [6].

TABLEAU III.

Raies irradiées.	Raies qui coalescent.	Δf (Hz).	Comparaison des signes.
1, 2, 3 et 4........	17, 18	+260	$^{3}J_{AM} \cdot {}^{5}J_{MX} > 0$
5, 6, 7 et 8........	19, 20	+256	
9, 10, 11, 12......	18, 20 (*)	—154	$^{3}J_{AM} \cdot {}^{6}J_{AX} < 0$
13, 14, 15, 16......	17, 19 (**)	—147,5	

(*) La coalescence des raies 18 et 20 masque la raie 19, on observe la raie 17 à champ faible.

(**) La coalescence des raies 17 et 19 masque la raie 18, on observe la raie 20 à champ fort.

De plus on note que le couplage $^4J_{MX}$ observé dans l'ényne (I) ainsi que dans le vinyl-acétylène est négatif, donc de même signe que celui obtenu dans l'éthyl-acétylène. Ce signe semble donc indépendant de l'état d'hybridation du carbone fixé en α de la triple liaison.

(*) Séance du 3 juillet 1967.
(1) R. C. Hirst et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2009.
(2) E. I. Snyder, L. J. Altman et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2004.
(3) T. Herbertz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 475.
(4) P. C. Lauterbur et R. J. Kurland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3405.
(5) M. Karplus, *J. Chem. phys.*, 33, 1960, p. 1842.
(6) R. A. Hoffman et S. Gronowitz, *Arkiv. Kem.*, 16, 1960, p. 471.
(7) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Chem. phys.*, 33, 1960, p. 727.
(8) B. Braillon, *Thèse*, Faculté des Sciences de Caen, 22 avril 1966.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique*
et *Laboratoire de Spectrographie, E.N.S.C.P.*,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)



TABLE DES ARTICLES

TOME 265 — N° 2 — SÉRIE C

Séance du 10 juillet 1967

VIE ACADÉMIQUE

CORRESPONDANCE

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS



TABLE DES ARTICLES

TOME 265 — N° 2 — SÉRIES A - B - C - D

Séance du 10 juillet 1967

VIE ACADÉMIQUE

CORRESPONDANCE

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

A — SCIENCES MATHÉMATIQUES

••

B — SCIENCES PHYSIQUES

C — SCIENCES CHIMIQUES

D — SCIENCES NATURELLES

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionophorèse au cours de l'élution d'un ion sur une colonne d'échangeur d'ions.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Menin** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

La possibilité d'accélérer ou de retarder, par électromigration, le déplacement d'un cation lors de son élution sur une colonne de résine « Dowex 50 » a été étudiée en fonction de la densité de courant et de la vitesse d'écoulement.

Ayant déterminé la mobilité de cations dans un échangeur organique, nous avons étudié l'effet d'un champ électrique sur le comportement de ces cations dans une opération sur colonne.

Nous avons montré [1] que dans un échangeur sous forme A^+ en équilibre avec l'électrolyte A^+B^-, l'ion A^+ a une mobilité bien définie dans la résine et que celle-ci est notablement inférieure à celle qu'il a dans la solution. Ces deux mobilités interviennent lors d'une élution dans un champ électrique, l'ion élué séjournant alternativement dans la résine et dans la solution.

Il a été supposé [2] que, dans une élution à laquelle on superpose l'action d'un champ électrique, si l'on admet l'absence d'interaction entre échange et migration, on peut considérer pour un ion i élué, qu'il y a composition des vitesses correspondant à ces deux phénomènes ce qui conduit à une relation que nous avons transformée pour que les paramètres mis en jeu soient indépendants de la géométrie de la cellule :

$$(a) \qquad \frac{1}{v_m} = \frac{1}{v_{m_0}} \pm \frac{3600}{z_i F} \frac{\Lambda_i}{k_l} \frac{I}{\delta};$$

v_{m_0}, volume d'éluant ayant passé au travers de la colonne avant le pic d'élution (sans champ électrique) exprimé en volumes de colonne;

v_m, volume d'éluant ayant passé au travers de la colonne avant le pic d'élution (avec champ électrique);

Λ_i, conductivité équivalente de l'ion élué, soit dans la résine, soit dans la solution pour cette concentration d'éluant;

k_l, conductivité spécifique moyenne du lit au cours de l'expérience (elle varie de 0,131 à 0,145 mho/cm entre le début et la fin de l'expérience);

z_i, charge de l'ion;

F, un Faraday;

I, densité de courant en ampères par centimètre carré;

δ, vitesse d'écoulement de l'éluant en millilitres par centimètre carré et par heure.

Cette relation n'est valable que si ν_{m_0} est indépendant de δ, ce que nous avons vérifié en dessous de 100 ml/cm²/h pour la résine utilisée.

Nous avons voulu étudier expérimentalement la validité de ces considérations.

Nous avons utilisé une cellule (²) à deux compartiments, anodique et cathodique, contenant des lits de résine identiques de « Dowex 50 » × 2 (100-200 mesh) en état H^+ (hauteur du lit : 107 mm; section : 1,29 cm²; capacité de chaque lit : 10,6 méquiv). 1 méquiv de magnésium est fixé sur chaque colonne.

On élue avec de l'acide nitrique (C = 0,261 M). Les ions H^+ et Mg^{++} sont dosés dans l'effluent.

Les profils de concentration de l'ion élué sont donnés pour $\delta = 4,8$ ml/cm²/h et $I = 46,5$ mA/cm² (*fig.* 1), montrant une élution accélérée (côté cathodique) et une élution retardée (côté anodique).

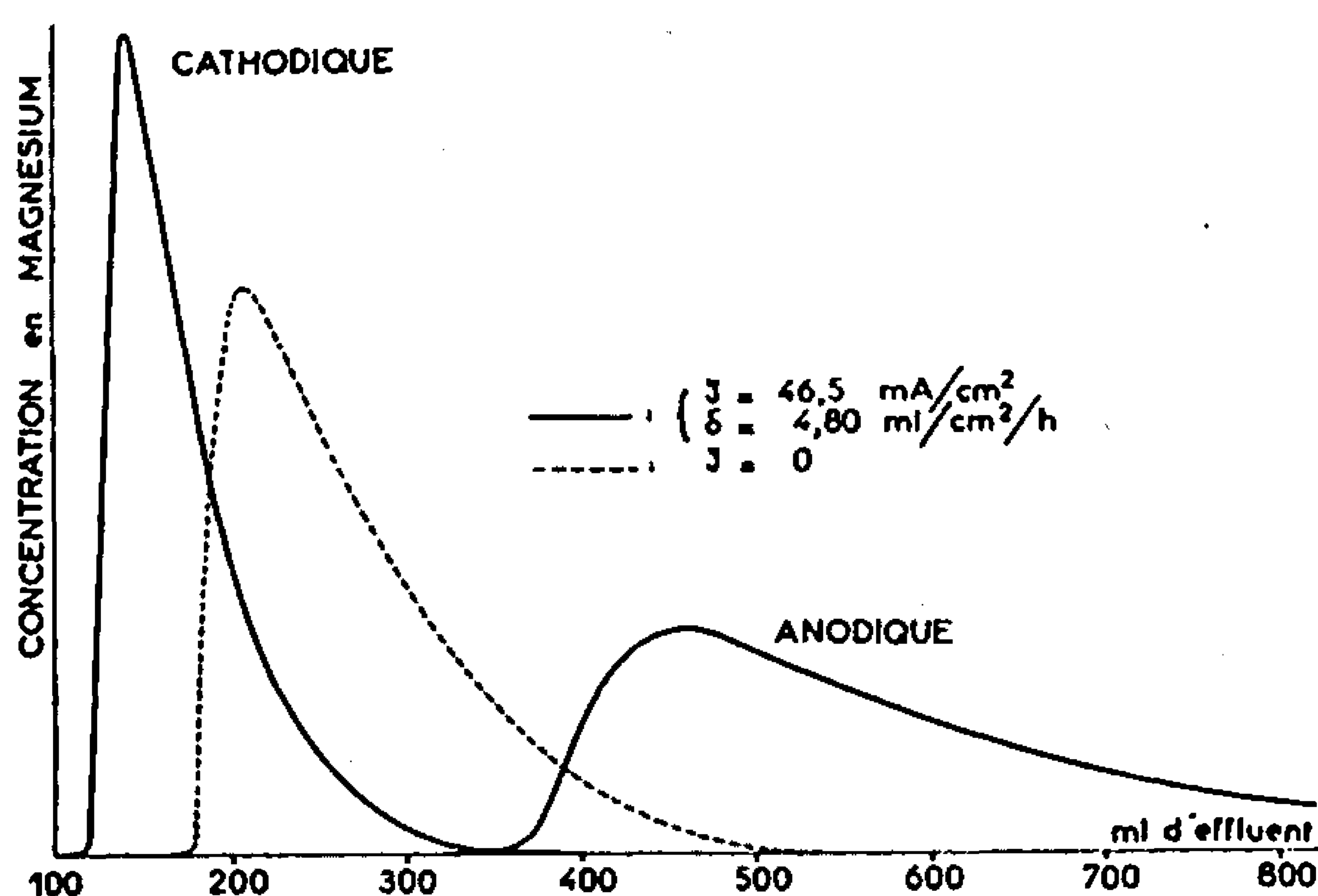


Fig. 1.

La courbe expérimentale $1/\nu_m$ en fonction de I, d'après (*a*), devrait donc être, compte tenu des résultats obtenus pour la mobilité de Mg^{++} (¹), encadrée par

$$\frac{1}{\nu_m} = \frac{1}{\nu_{m_0}} \pm \frac{2,102\,I}{\delta} \quad \text{(migration dans la résine)},$$

$$\frac{1}{\nu_m} = \frac{1}{\nu_{m_0}} \pm \frac{7,043\,I}{\delta} \quad \text{(migration dans la solution)}.$$

1° *Influence de* I. — Les expériences ont été faites à $\delta = 4,8$ ml/cm²/h pour des densités de courant I = 7,75, 15,5, 31, 46,5 et 62 mA/cm². Nous avons tracé les courbes $1/\nu_m$ en fonction de I. Nous avons constaté que les expériences s'accompagnent de variations de concentration en H^+ dans l'effluent, systématiquement positives du côté anodique et négatives du côté cathodique ce qui oblige à modifier la théorie précédente. Ces variations peuvent s'expliquer par le phénomène de Hittorf entraînant pour l'éluant une perte cathodique et un gain anodique qui dépendent de I et δ de sorte que M^{++} cathodique est moins accéléré et Mg^{++} anodique est moins retardé que ce qu'on devrait avoir.

La théorie des plateaux ([1]), appliquée à l'élution d'un ion bivalent par des ions H^+, conduit à la relation $\nu_m C^2 = \text{Cte}$, loi que nous avons vérifiée pour nos expériences tant que $C < 0{,}35$ M.

On doit donc remplacer $1/\nu_{m_0}$ par $\lambda(C \pm \Delta C)^2$ pour tenir compte des variations de concentrations précédentes (λ étant une constante).

Sur une tranche de colonne de section S, il est perdu ou gagné par unité de temps dans le volume de solution δS : $\alpha IS/F$ milliéquivalents d'ions H^+; il correspond une variation de concentration de la solution

$$\Delta C = \frac{\alpha I}{F \delta},$$

α, coefficient qui varie de zéro sur la première tranche de résine à α_{max} correspondant à la dernière tranche de la colonne. On prend $\alpha = \alpha_{max}/2$.

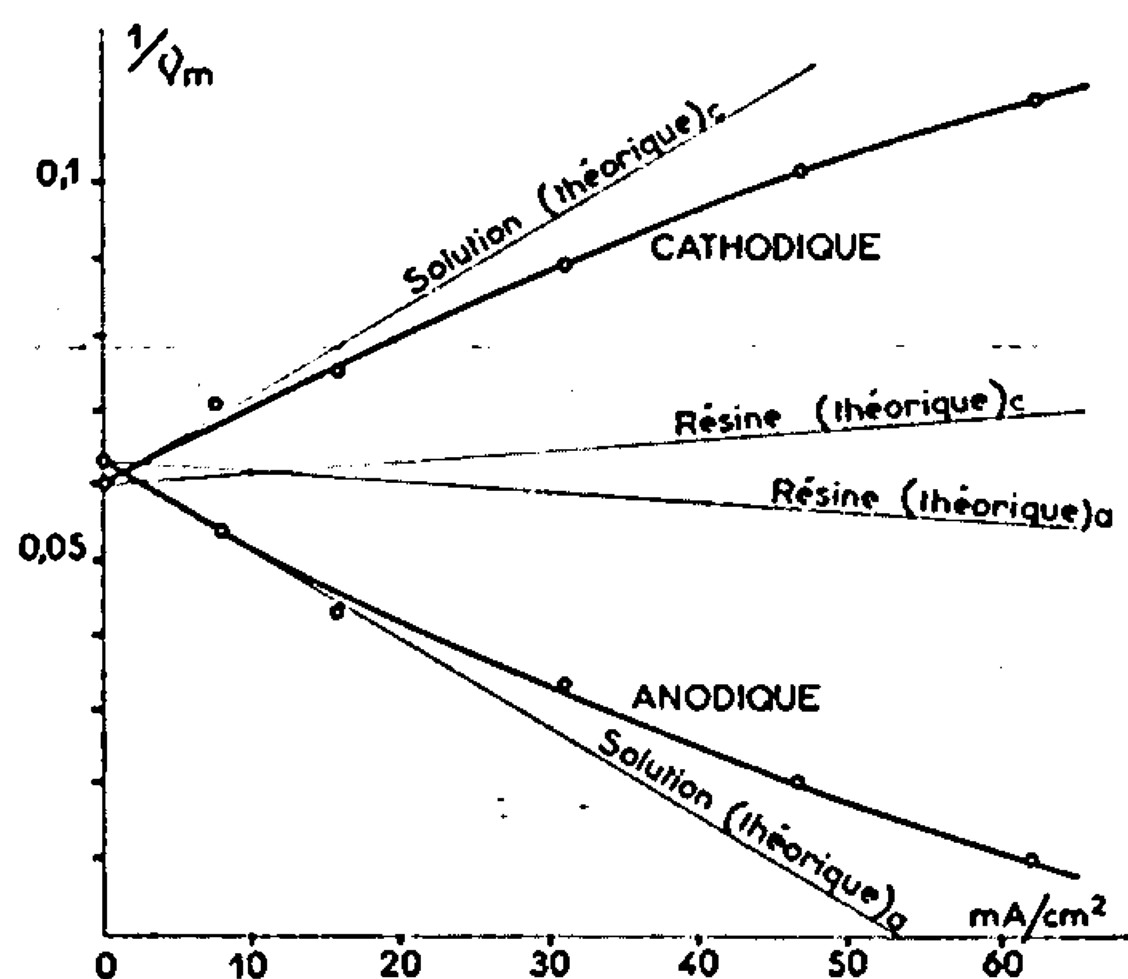


Fig. 2.

On a ainsi pour la colonne cathodique (*fig.* 2), par exemple :
dans la résine :

$$\frac{1}{\nu_m} = \frac{1}{\nu_{m_0}} + 6{,}279\left(\frac{I}{\delta}\right)^2 + 0{,}781\,\frac{I}{\delta};$$

dans la solution :

$$\frac{1}{\nu_m} = \frac{1}{\nu_{m_0}} + 6{,}279\left(\frac{I}{\delta}\right)^2 + 5{,}722\,\frac{I}{\delta}.$$

Les termes en $(I/\delta)^2$ sont négligeables pour les valeurs de I/δ utilisées, et ne peuvent donc expliquer la non-linéarité de $1/\nu_m$ observée sur la figure 2.

En conclusion, les points expérimentaux sont bien contenus entre les droites théoriques précédentes.

On voit, comme il fallait s'y attendre, que la part de migration dans la solution est pour l'ion déplacé notablement plus forte que dans la résine.

2° *Influence de* δ. — Les expériences ont été faites à 31,0 mA/cm², pour des vitesses d'écoulement de 2,4, 4,8, 7,9, 9,6 et 19,4 ml/cm²/h.

Les variations de $1/v_m$ en fonction de $1/\delta$ semblent linéaires (*fig.* 3).

3° Contrairement à ce qui a été dit ([5]) nous n'avons pas constaté de baisse de capacité de la résine, même après passage de 62,0 mA/cm² pendant 140 h.

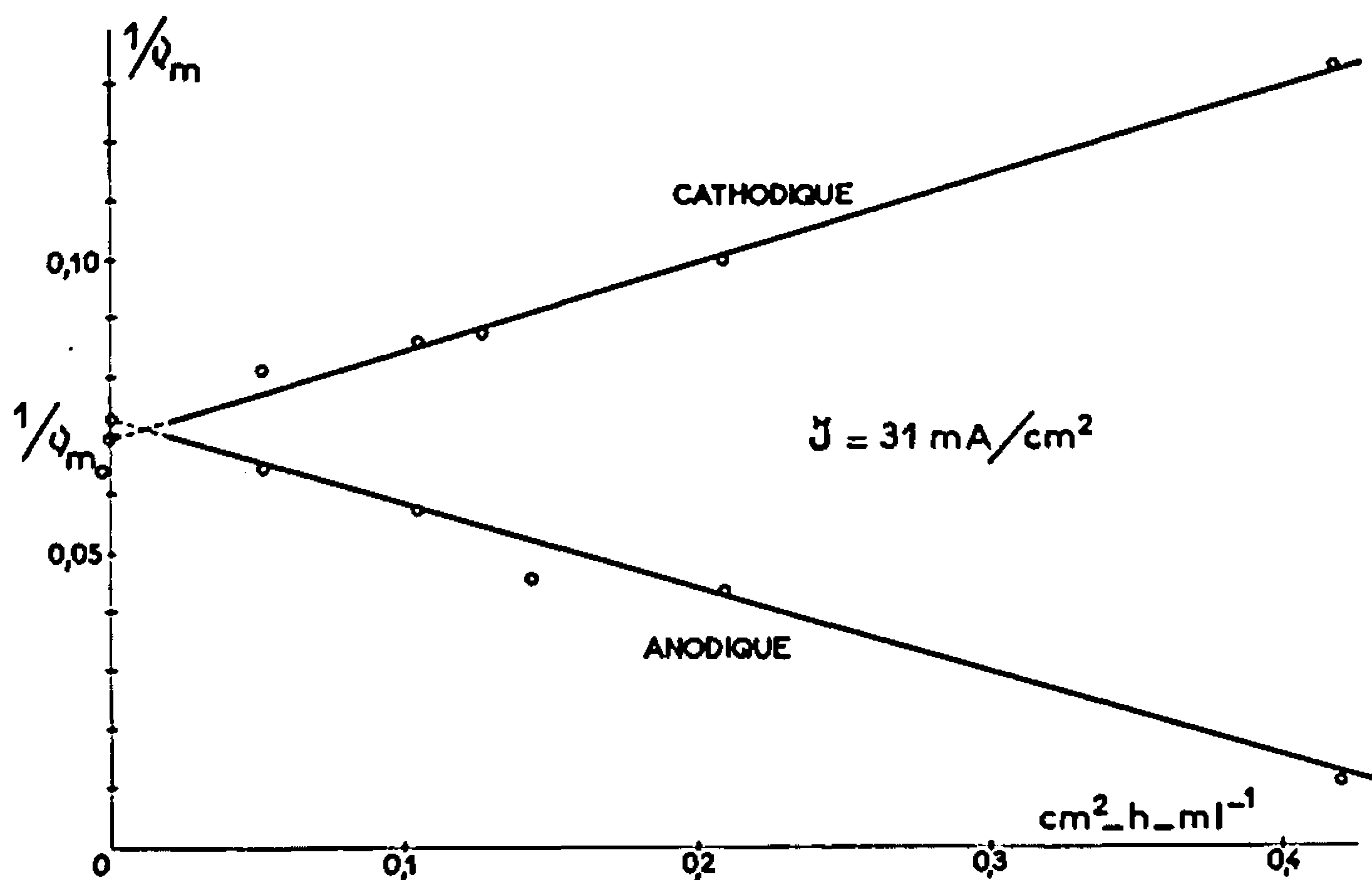


Fig. 3.

Remarque. — La théorie simplifiée du début entraîne la relation

$$\frac{1}{v_{m_a}} + \frac{1}{v_{m_c}} = \text{Cte}.$$

Les résultats obtenus pour $\delta = 4{,}8$ ml/cm²/h s'en approchent.

mA/cm²	0	7,75	15,5	31,0	46,5	62,0
$\frac{1}{v_{m_a}} + \frac{1}{v_{m_c}}$	0,142	0,145	0,137	0,143	0,142	0,143

Cette étude semble intéressante pour la concentration des ions élués; nous songeons surtout aux élutions sur échangeurs minéraux, l'utilisation d'éluants concentrés compromettant beaucoup leur stabilité.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

([1]) J. P. MENIN et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1993.

([2]) A. A. SHABANOV, V. I. GORSKOV et G. M. PANCHENKOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 34, n° 11, 1960, p. 1194.

([3]) A. A. SHABANOV, V. I. GORSKOV et G. M. PANCHENKOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 36, n° 8, 1962, p. 914.

([4]) B. TRÉMILLON, *Les séparations sur les résines échangeuses d'ions*, 1965.

([5]) G. AUSTERVEIL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2558.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e
et *Département des Radioéléments, C. E. N., Saclay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité radicalaire des acides conjugués de quelques dérivés méthylés de la pyridine.* Note (*) de Mme JANE-MARIE BONNIER et M. JEAN COURT, transmise par M. Adolphe Pacault.

Étude de la réaction des acides conjugués des trois méthyl-pyridines et de la diméthyl-2.6 pyridine avec des radicaux libres phényles. Détermination des conditions expérimentales nécessaires à une protonation totale. Mise en évidence des modifications apportées à la réactivité des différents sommets par la protonation : réactivité inchangée du sommet 3 et exaltation des sommets 2 et 4.

Après avoir étudié l'influence d'un substituant méthyle sur la réactivité radicalaire de la pyridine ([1]), ([2])]; nous nous proposons de mettre en évidence l'influence de ce même substituant sur l'acide conjugué de cet hétérocycle. Nous avons choisi, comme milieu réactionnel, un mélange d'acide acétique glacial et d'acide chlorhydrique concentré, milieu où la pyridine est totalement protonée et le peroxyde de benzoyle soluble. Nous avons, dans ces conditions, déterminé les pourcentages d'isomères phénylés formés par action du radical phényle sur les acides conjugués de la pyridine, des méthyl-pyridines et de la diméthyl-2.6 pyridine.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE. — Le premier problème à résoudre est celui du choix du milieu réactionnel répondant aux deux conditions : molécule totalement protonée et peroxyde de benzoyle soluble. A la suite de Dou et Lynch ([3]), nous avons utilisé l'acide acétique glacial, nous avons alors constaté que, dans ces conditions, l'action du peroxyde de benzoyle à 118° conduit à des pourcentages de dérivés phénylés différents suivant l'excès d'acide utilisé. Nous avons attribué ces variations à une protonation incomplète de la pyridine. L'emploi de solutions d'acides minéraux tel que l'acide chlorhydrique pur étant impossible ([3]), nous avons utilisé un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique glacial. Des essais successifs effectués en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique dans le mélange, toutes choses restant égales par ailleurs, ont montré que la répartition d'isomères est constante pour une concentration en acide chlorhydrique supérieure ou égale à celle de la pyridine et correspond donc à une protonation totale de cet hétérocycle (*fig.* 1). D'autre part, nous avons effectué le dosage conductimétrique d'une solution de pyridine dans l'acide acétique par l'acide chlorhydrique concentré. La courbe représentant la variation de la conductance montre que la fixation de l'acide chlorhydrique par la pyridine se traduit par une variation assez faible de la conductance, jusqu'à addition d'une quantité stœchiométrique. Au-delà, la variation est plus grande et correspond exactement à celle observée en utilisant l'acide acétique seul (*fig.* 2).

— La phénylation des trois méthyl-pyridines et de la diméthyl-2.6 pyridine a donc été réalisée successivement dans les conditions suivantes : à une solution de 2/10 de mole d'hétérocycle, dans un mélange de 75 ml d'acide acétique glacial et 20 ml d'acide chlorhydrique concentré porté au reflux, on additionne peu à peu 8 g de peroxyde de benzoyle. Après refroidissement, le mélange est neutralisé avec une solution de soude et extrait à l'éther. Les différents isomères sont alors dosés par chromatographie en phase vapeur. Nous avons vérifié que l'eau introduite, par suite de l'addition d'acide chlorhydrique, ne modifie pas la répartition

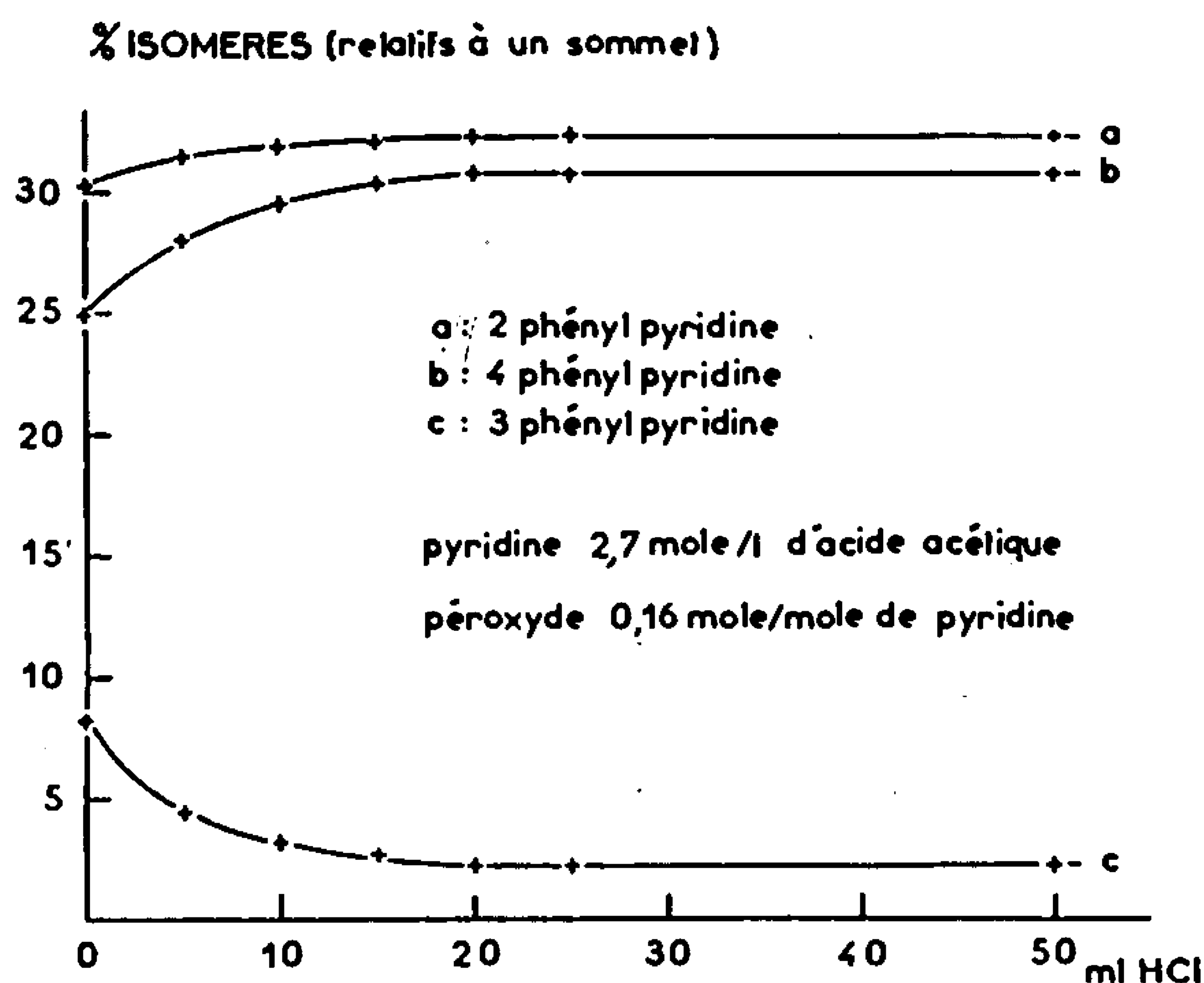


Fig. 1.

d'isomères. Pour cela, nous avons ajouté au mélange acide acétique-acide chlorhydrique concentré de l'anhydride acétique.

Résultats et discussion. — Les résultats obtenus en milieu neutre et en milieu acide sont réunis dans le tableau I.

Tableau I.

Composés.	Sommets...	2.	3.	4.	5.	6.
		% d'isomères formés.				
Pyridine.	neutre ([1])...	26,8	14,6	17,1	14,6	26,8
	acide...	32,3	2,3	30,8	2,3	32,3
Me-2 pyr.	neutre...	–	31	15	20	34
	acide...	–	8	41	4,5	46
Me-3 pyr.	neutre...	41,5	–	26	9,5	23
	acide...	41,5	–	34,5	1,5	22,5
Me-4 pyr.	neutre...	27	23	–	27	23
	acide...	43	43	–	7	43
Di.me-2.6 pyr.	neutre...	–	43,5	13	43,5	–
	acide...	–	17,7	64,6	17,7	–

Ces résultats montrent que la protonation accroît la réactivité des sommets 2 et 4 de la pyridine et diminue celle du sommet 3. Cependant, la réaction compétitive entre la pyridine protonée et le benzène en milieu anhydre (introduction d'anhydride acétique) montre que la réactivité du sommet 3 est pratiquement inchangée par la protonation. Il en résulte que l'abaissement de réactivité apparent de ce sommet est dû à un accroissement considérable de la réactivité des sommets 2 et 4. L'effet de la protonation est identique en ce qui concerne les trois méthyl-pyridines, si l'on compare pour chacune d'elles les résultats obtenus en milieu neutre et en milieu acide.

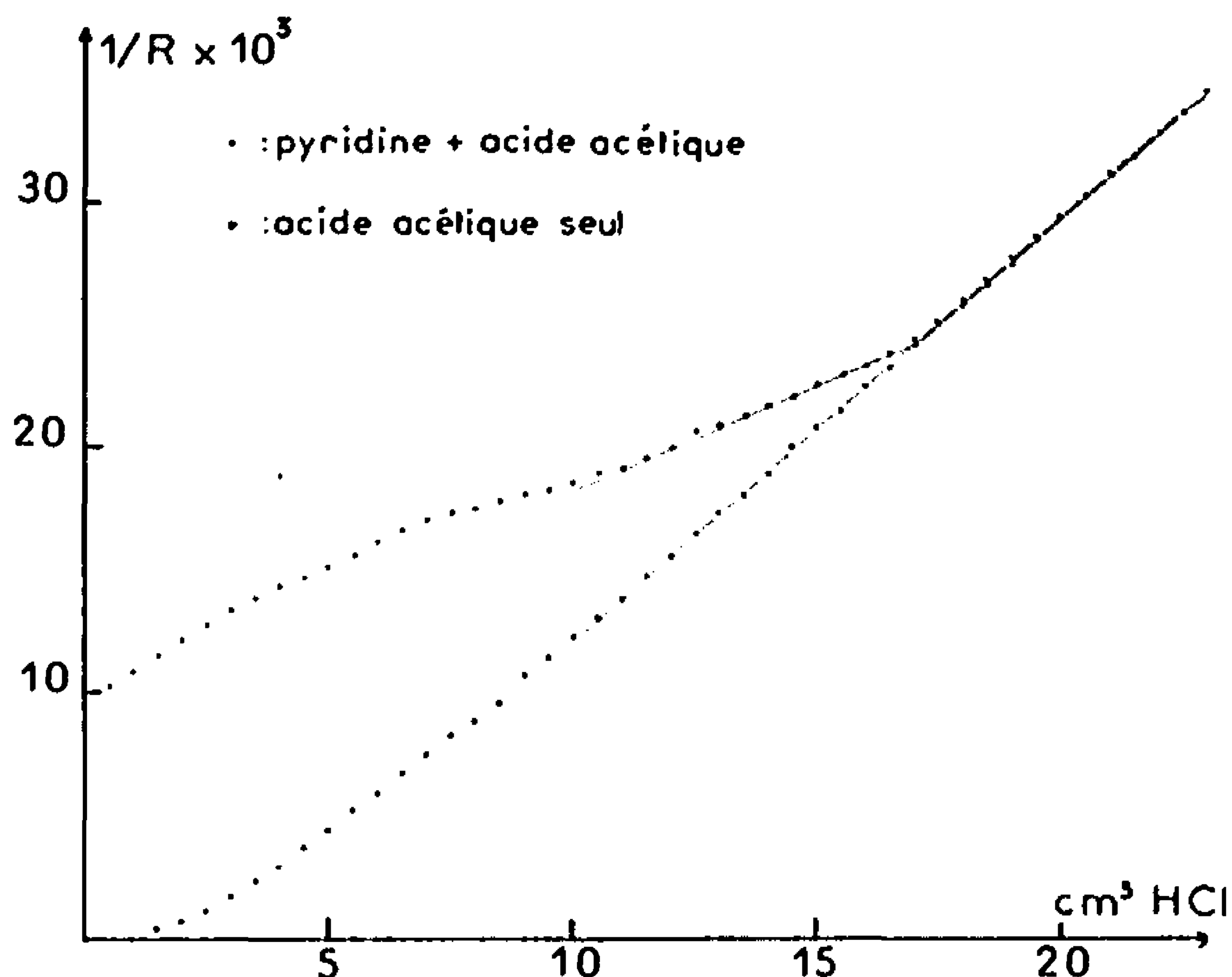


Fig. 2.

Pour la diméthyl-2.6 pyridine, l'examen des pourcentages d'isomères formés en milieu neutre met en évidence que, pour les sommets 3 et 5 en ortho d'un substituant méthyle, la réactivité est fortement accrue, alors que celle du sommet 4 en position méta par rapport au méthyle est faible, résultat analogue à ceux obtenus pour les dérivés monométhylés (2). En milieu acide, le dérivé phénylé en position 4 est prépondérant alors que le dérivé en position 3 ne représente plus qu'un faible pourcentage.

Ce résultat illustre la modification considérable apportée par la protonation qui permet d'obtenir principalement un isomère présent en quantité très faible lorsque la réaction est réalisée en milieu neutre. Toutefois, dans la phénylation de la diméthyl-2.6 pyridine et de son acide conjugué, les produits de dimérisation sont importants. Ils représentent environ 30 % des produits de la phénylation, même si les concentrations en peroxyde sont très faibles. Nous les avons identifiés par infrarouge et résonance magnétique nucléaire comme étant du bis (méthyl-6 pyridyl-2)-1.2 éthane

et de la diméthyl-2.6 lutidyl-3 pyridine. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Abramovitch pour la méthylation de la méthyl-4 pyridine (5).

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) J.-M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.
(2) J.-M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1023.
(3) J. M. Dou et B. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3815.
(4) R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2175.
(5) R. A. Abramovitch et K. Kenaschuk, *J. Canad. Chem.*, 45, 1967, p. 509.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Grenoble,
B. P. n° 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique d'oxydation du sodium dans la vapeur d'eau entre 25 et 130°C.* Note (*) de MM. **Georges Cornec** et **Jacques Sannier**, transmise par M. Paul Pascal.

La réaction du sodium avec la vapeur d'eau a été étudiée entre 25 et 130°C sous une pression de 20 torr. D'allure parabolique pendant les 30 à 40 premières minutes, sa cinétique devient ensuite linéaire.

Dans l'intervalle de 30 à 100°C, la vitesse de réaction augmente avec la température, l'énergie d'activation correspondant au processus ayant une valeur de 5,0 ± 0,3 kcal/mole. D'autre part, entre 100 et 110°C, la vitesse de réaction passe par un minimum, comme dans le cas de l'oxydation du sodium par l'oxygène sec.

La réaction du sodium avec la vapeur d'eau a jusqu'à présent été peu étudiée, du moins au point de vue cinétique. En fait, hormis deux publications relatant des essais fragmentaires et de caractère essentiellement qualitatif [(1), (2)], une seule étude systématique a été effectuée récemment entre 40 et 260°C, sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 1 et 20 torr (3).

Nous avons donc repris l'étude de cette cinétique, surtout dans le but de la comparer avec celle qui a été établie dans l'oxygène sec (4). En particulier, il était intéressant de déterminer si l'anomalie rencontrée dans ce dernier cas entre 100 et 108°C subsiste lorsque l'oxygène est remplacé par de la vapeur d'eau. Aussi avons-nous opéré dans le même domaine de températures, et suivant une technique expérimentale rigoureusement identique. La méthode manométrique différentielle permet en effet d'apprécier le dégagement d'hydrogène résultant de la réaction :



$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2.$$

Cependant, la consommation de vapeur d'eau étant importante, il convenait d'utiliser un appareillage permettant de maintenir sa pression à une valeur constante. Aussi l'enceinte de réaction et celle de référence sont-elles en communication avec un ballon de détente relié à une réserve d'eau distillée et dégazée, maintenue à la température de 21°C, ce qui permet d'entretenir une pression de vapeur d'eau de 20 torr.

Comme dans l'étude précédente (4), un soin particulier a été apporté à la préparation des échantillons de sodium; ce dernier est filtré sous vide à sa température de fusion et recueilli dans une ampoule en verre qui, après scellement sous vide, est adaptée sur l'appareil d'oxydation par l'intermédiaire d'un rodage sphérique. Constituant alors l'enceinte de réaction, cette ampoule est portée à la température désirée, en même temps que l'enceinte de référence, sous l'action d'un bain métallique. La mise en contact du sodium avec la vapeur d'eau est réalisée en brisant une « queue de cochon » prévue à cet effet, au moyen d'une masselotte enrobée de verre (4).

Dans tout l'intervalle de températures considéré, soit entre 25 et 130°C, la cinétique de réaction est d'allure parabolique pendant les 20 à 30 premières minutes; puis elle devient linéaire, suivant la relation (*fig.* 1) :

$$m = Kt + m_0.$$

m étant le nombre de grammes d'eau fixée, par centimètre carré de surface réagissante, sous forme d'hydroxyde.

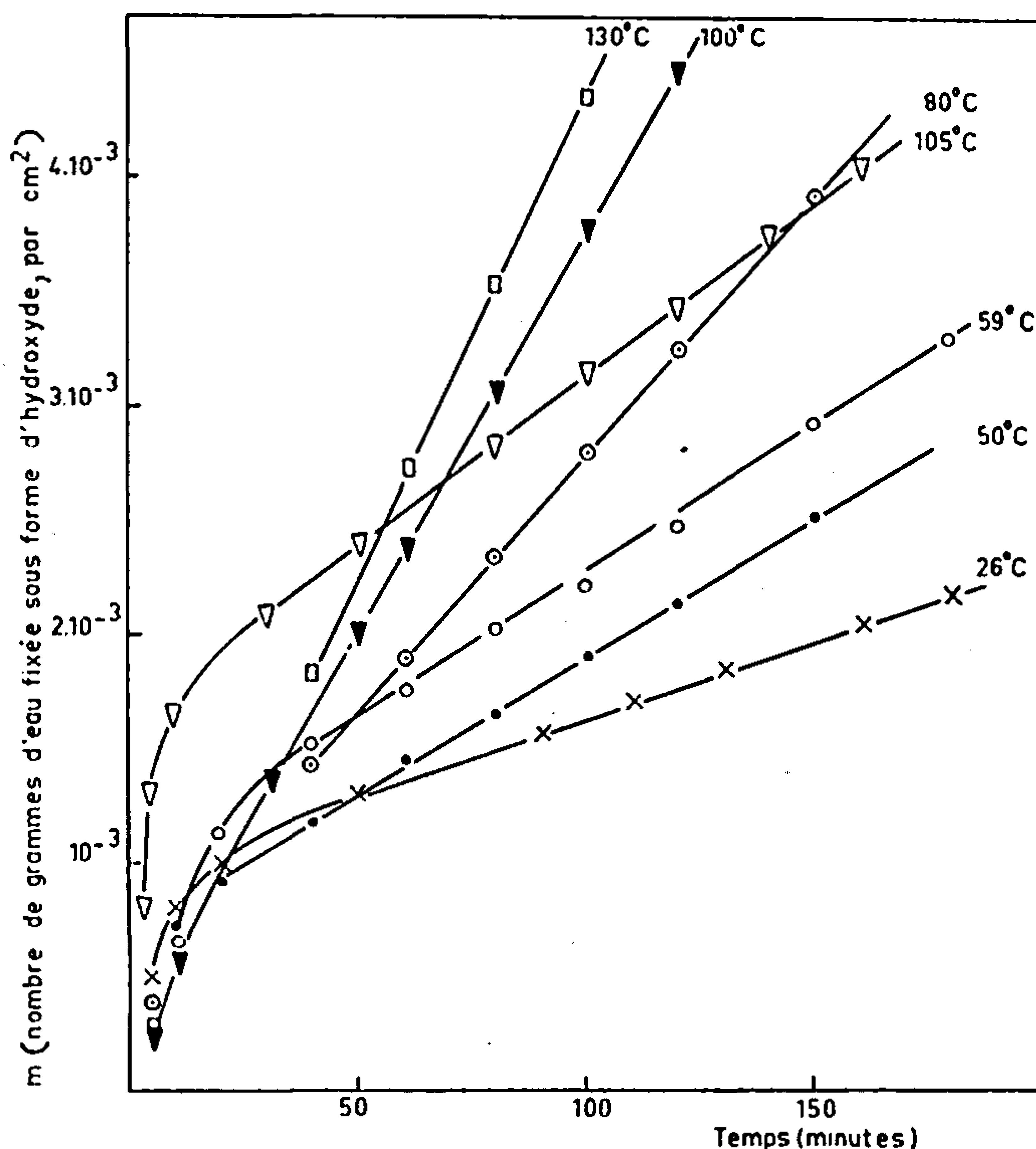


Fig. 1. — Cinétique de réaction du sodium avec la vapeur d'eau sous une pression de 20 torr entre 25 et 130°C.

En fait, le produit de réaction final ne peut être que le monohydrate d'hydroxyde de sodium NaOH, H_2O, la pression de décomposition de ce composé étant inférieure à 20 torr dans tout l'intervalle de températures considéré. On peut toutefois supposer qu'il se constitue, à la surface du métal, un film d'hydroxyde dont la stabilité, vis-à-vis du monohydrate, serait assurée, soit par le dégagement d'hydrogène ([3]), soit par la présence d'ions Na^+. Ce film ne pourrait cependant croître au-delà d'une certaine épaisseur limite, l'hydroxyde en excès se transformant alors en monohydrate et la cinétique devenant linéaire.

Entre 25 et 100°C, la vitesse de réaction K augmente régulièrement avec la température. En particulier, comme dans le cas de l'oxygène sec, aucune discontinuité n'apparaît lors du passage du sodium de l'état solide à l'état liquide. La courbe représentant la variation du logarithme du coefficient K en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (*fig.* 2), et l'énergie d'activation du processus a été trouvée égale à 5,0 ± 0,3 kcal. Cette valeur apparaît extrêmement faible, surtout si on la compare à celle de 93 kcal qui a été obtenue, dans le même intervalle de températures, pour l'oxygène sec ([4]). Le fait que l'énergie

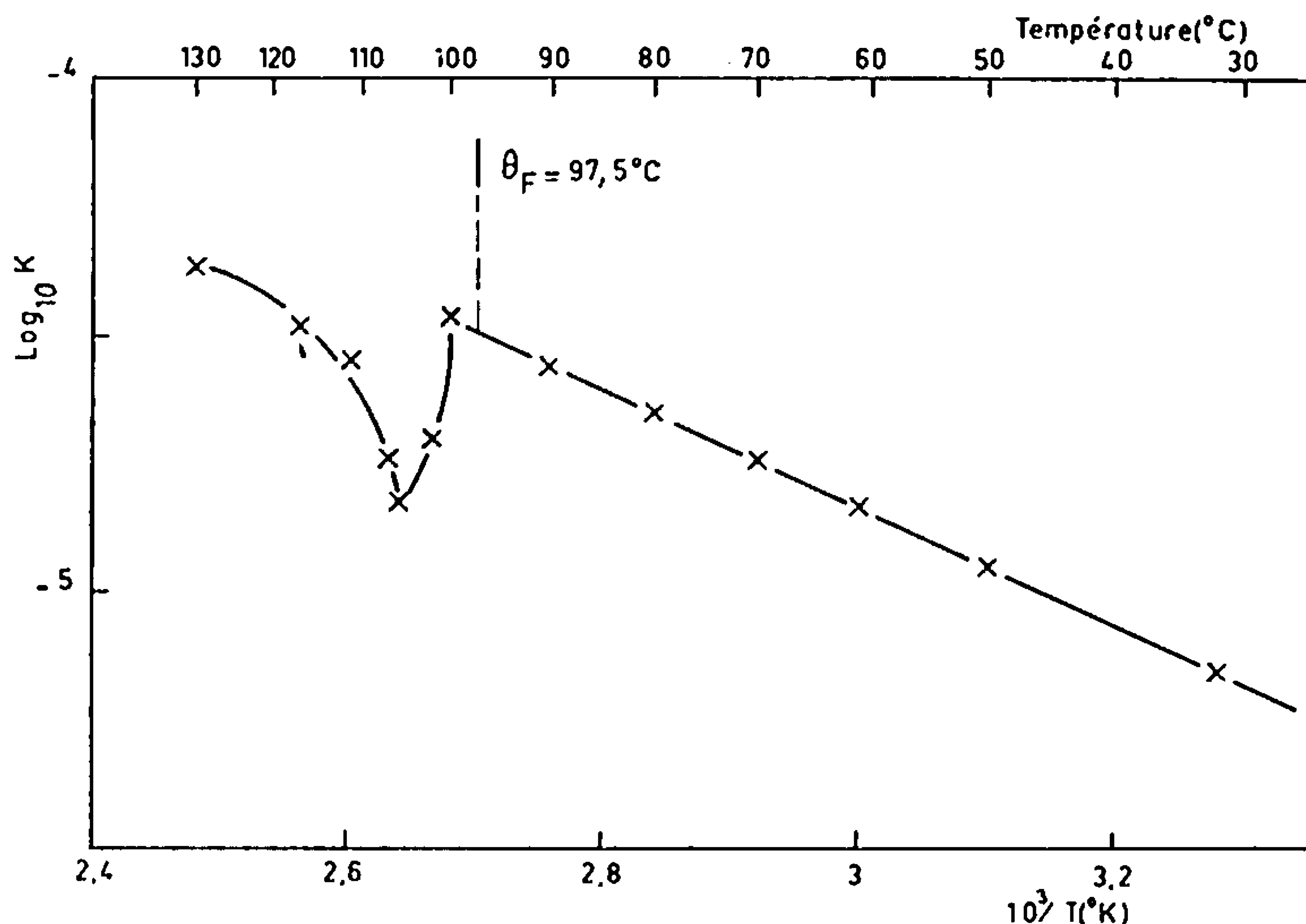


Fig. 2. — Représentation d'Arrhénius relative à la réaction du sodium avec la vapeur d'eau sous une pression de 20 torr entre 25 et 130°C.

nécessaire à la vapeur d'eau pour pouvoir réagir avec le sodium soit très inférieure à celle qui correspond au cas de l'oxygène peut d'ailleurs accréditer l'hypothèse d'un rôle catalyseur des traces de vapeur d'eau sur la réaction du sodium avec cet oxygène.

Par contre, entre 100 et 110°C, la vitesse de réaction du sodium avec la vapeur d'eau passe par un minimum (qui se présente d'ailleurs plutôt comme un point anguleux sur la courbe correspondante), précisément atteint à 105°C; à cette température, elle reprend la même valeur qu'à 65°C. Ce phénomène, déjà constaté avec l'oxygène sec ([4]), subsiste donc lorsque ce gaz est remplacé par de la vapeur d'eau. Aussi convient-il d'en rechercher la cause, non dans une variation de propriétés de la couche oxydée, dont la nature est différente dans l'un et l'autre cas, mais plutôt dans une évolution du sodium lui-même. Ce point sera développé dans une Note ultérieure.

Quoi qu'il en soit, le processus de réaction du sodium avec la vapeur d'eau doit bien être contrôlé par la migration des électrons et des ions Na^+ dans le film d'hydroxyde d'épaisseur constante, le monohydrate poreux qui le surmonte n'intervenant pas du point de vue cinétique.

Enfin il convient de noter que nos résultats sont très différents de ceux de Besson et Pelloux (3), bien qu'aucune interprétation de cette divergence ne puisse être avancée dans l'immédiat. En particulier, ces derniers auteurs n'observent pas de cinétique linéaire en régime statique, cette loi ne s'établissant qu'en soumettant la vapeur d'eau à une agitation mécanique; en outre, ils signalent l'existence d'une discontinuité dans la vitesse de réaction au point de fusion; enfin l'irrégularité, qu'ils avaient également constatée dans le cas de l'oxygène sec entre 100 et 110°C, n'apparaît pas dans leurs résultats relatifs à la vapeur d'eau.

Par contre, les énergies d'activation obtenues dans les deux études sont très voisines, puisqu'elles s'établissent respectivement à 8 et 5,0 kcal.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) S. C. FURMAN, Rapport G.E.A.P. 3208 (États-Unis), 1959.
(2) C. C. ADDISON et J. A. MANNING, *J. Chem. Soc.*, 5, 1964, p. 4887.
(3) J. BESSON et A. PELLOUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1579.
(4) G. CORNEC et J. SANNIER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 57.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Faculté des Sciences de Rennes,*
Laboratoire de Chimie générale A,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude potentiodynamique du fer et du platine dans les nitrates alcalins fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Stemmelin, Luis Alonso Suarez-Infanzon** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous comparons les courbes de polarisation du fer et du platine dans KNO_3, $NaNO_3$ et l'eutectique KNO_3-$NaNO_3$ à différentes températures et nous proposons une explication de l'oxydation de ces métaux fonctionnant comme cathode.

Des études [(1), (2)] de la réduction des nitrates ont porté principalement sur l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 à 250° avec cathodes de platine. Quelques résultats [(3), (4), (5)] relatifs aux nitrates purs sur cathodes de fer, cuivre, nickel, zinc ont été également donnés. Mais les phénomènes complexes qui se produisent sont loin d'être élucidés.

Nous nous sommes placés dans les conditions suivantes : la cellule de mesures, en pyrex, cylindrique, contient 50 à 100 g de sel fondu, à des températures comprises entre 250 et 400°. Les nitrates purs et l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 (45-55 % en moles) sont étudiés après élimination des traces d'eau par barbotage d'azote sec. L'électrode auxiliaire est une plaque de platine. L'électrode « étudiée » est soit une plaque, soit l'extrémité d'un fil. L'électrode de référence est une électrode Ag/Ag^+ à jonction de verre du type de celle de Bockris (6) : un fil d'argent est plongé dans un mélange KNO_3-$AgNO_3$ (2 % en poids) contenu dans un tube de verre à fond aminci.

Les courbes, tracées avec une vitesse de programmation des tensions de 1 V/mn, sont obtenues avec une reproductibilité satisfaisante. A 260 et 310°, dans l'eutectique, elles ont sensiblement même allure. On a observé que pour une même valeur de la tension réactionnelle, les densités de courant sont environ 15 fois plus élevées à 310° et 30 fois plus à 350 qu'à 260°. En outre, si l'on compare les courbes à 260 et 350° (*fig.* 1 et 2) on constate que la hauteur des pics anodiques relativement à celle des pics cathodiques est à peu près 6 fois plus faible à 350 qu'à 260°. A 350°, pour une même tension réactionnelle, la densité de courant dans KNO_3 pur (*fig.* 3) est environ 15 fois plus grande que dans l'eutectique et 4 fois plus que dans $NaNO_3$. Ceci permet de saisir pourquoi les pics cathodiques dans KNO_3 ne paraissent pas avoir été observés jusqu'ici, les expériences n'ayant sans doute pas été menées jusqu'à des densités de courant suffisantes.

Les études antérieures [(2), (3)] attribuent les pics anodiques sur électrode de platine à l'oxydation des produits formés durant le cycle cathodique précédent et retenus à la surface de l'électrode par Na_2O formé. Cette interprétation nous paraît incomplète. En effet, dans le cas du fer dans

l'eutectique à 350°, certains pics anodiques correspondent sans doute à une oxydation du fer suivant les réactions possibles :

(1) $$2\,Fe + 3\,O^{2-} \rightarrow Fe_2O_3 + 6e,$$
(2) $$2\,Fe_3O_4 + O^{2-} \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + 2e,$$
(3) $$Fe + 4\,O^{2-} \rightarrow FeO_4^{2-} + 6e,$$
(4) $$Fe + 2\,O^{2-} \rightarrow FeO_2^{-} + 3e,$$

les ions O^{-2} provenant de la réduction de NO_3. D'ailleurs, il est probable que le platine est lui aussi oxydé dans le même domaine de tensions.

Quant au courant cathodique i_{exp}, observé expérimentalement lors du tracé de la courbe dans le sens des tensions décroissantes, nous pensons

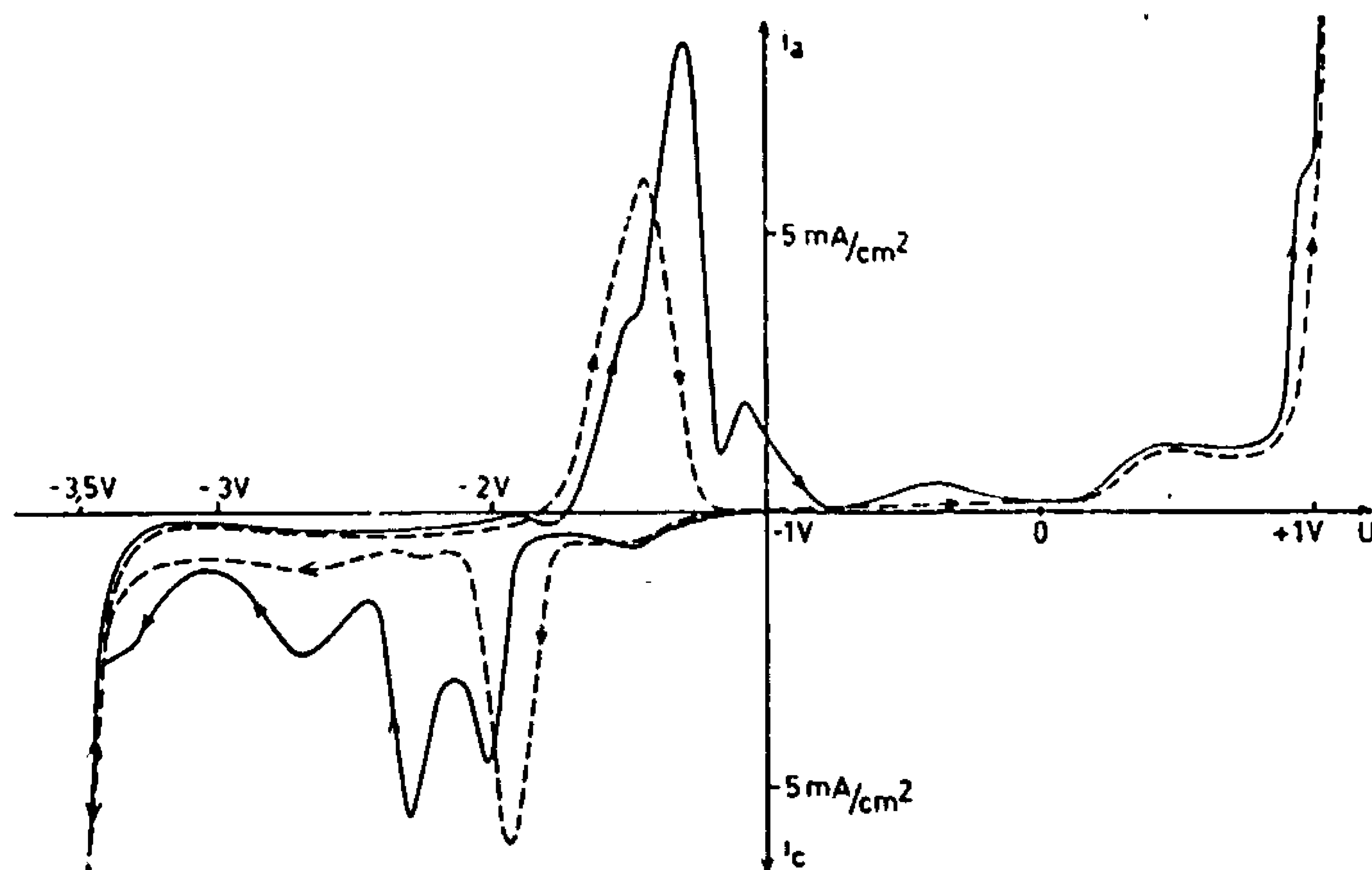


Fig. 1. — Courbes U/*i* de Fe et Pt (– – –) dans l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 à 260°C.

qu'il correspond à la somme algébrique de deux courants, l'un cathodique i_c, l'autre anodique i_a, antagoniste et plus faible, relatif aux réactions d'oxydation (1), (2), (3) ou (4) : $|i_{exp}| = |i_c| - |i_a|$. La figure 4, tracée dans KNO_3 à 350° avec cathode de fer en coordonnées dilatées, représente ce que nous avançons, la courbe expérimentale figurant en trait plein. Dans l'eutectique, ces réactions anodiques ne se manifestent clairement par des pics que sur les courbes tracées à tensions croissantes, peut-être grâce à l'inhibition des réactions cathodiques par les produits de réduction environnant l'électrode; dans KNO_3, on n'observe pas davantage de pic anodique dans un sens du tracé ou dans l'autre.

Certains résultats d'autres auteurs tendent à confirmer notre hypothèse. D'après Conte ([3]), les valeurs des potentiels d'équilibre des oxydes de fer, mesurées par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+, seraient de l'ordre de — 1,8 V à 250°. D'autre part, Bartlett ([4]) a fait des électrolyses dans KNO_3 à 350°, dans le voisinage de — 1,7 V. Il constate qu'il obtient plus d'un

équivalent d'agent réduit par faraday consommé et en déduit qu'au cours de la réaction électrochimique, le métal a été oxydé; d'ailleurs, ses catholytes contiennent des produits d'oxydation des cathodes (même avec le platine).

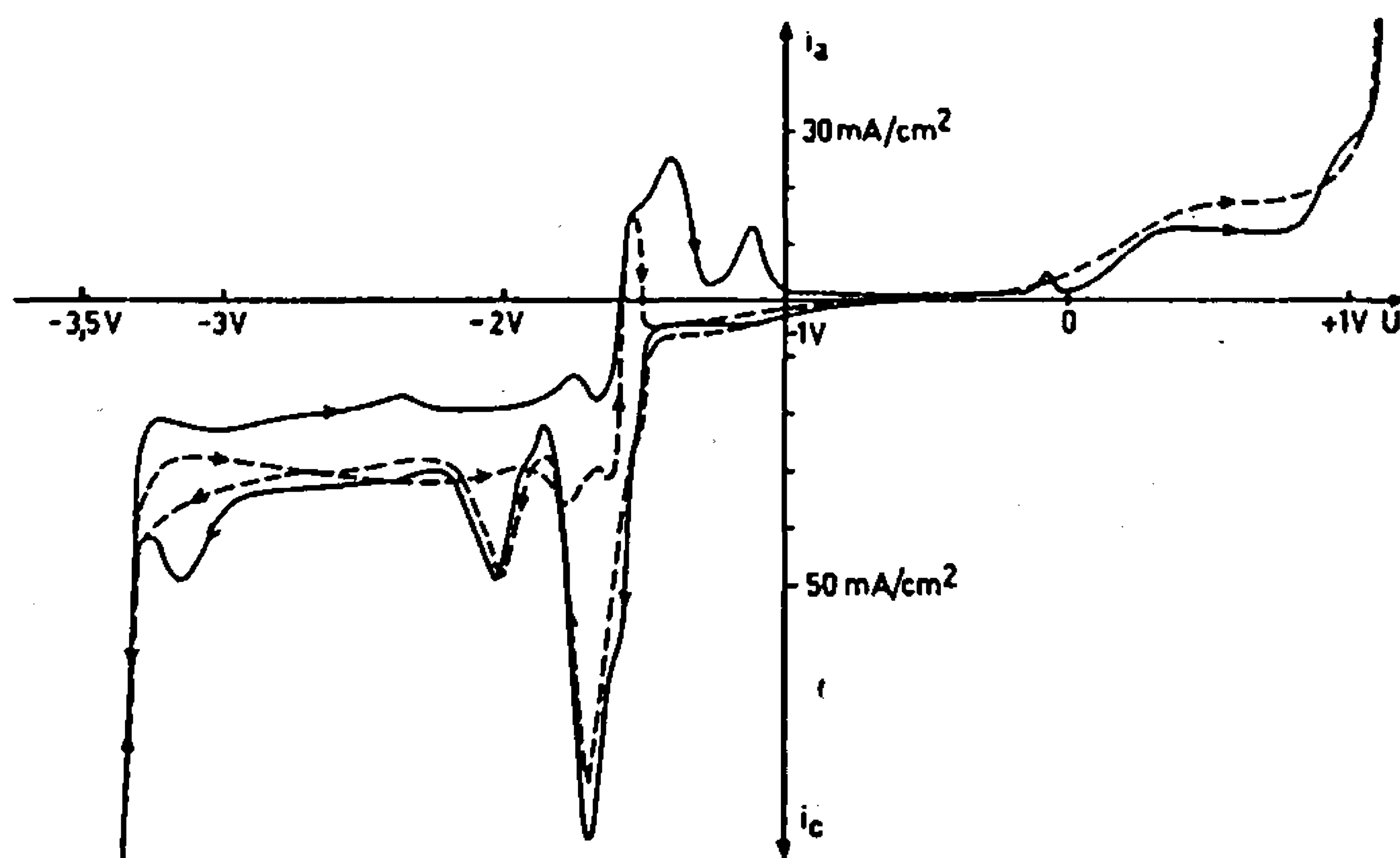


Fig. 2. — Courbes U/i de Fe et Pt (- - -) dans l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 à 350°C.

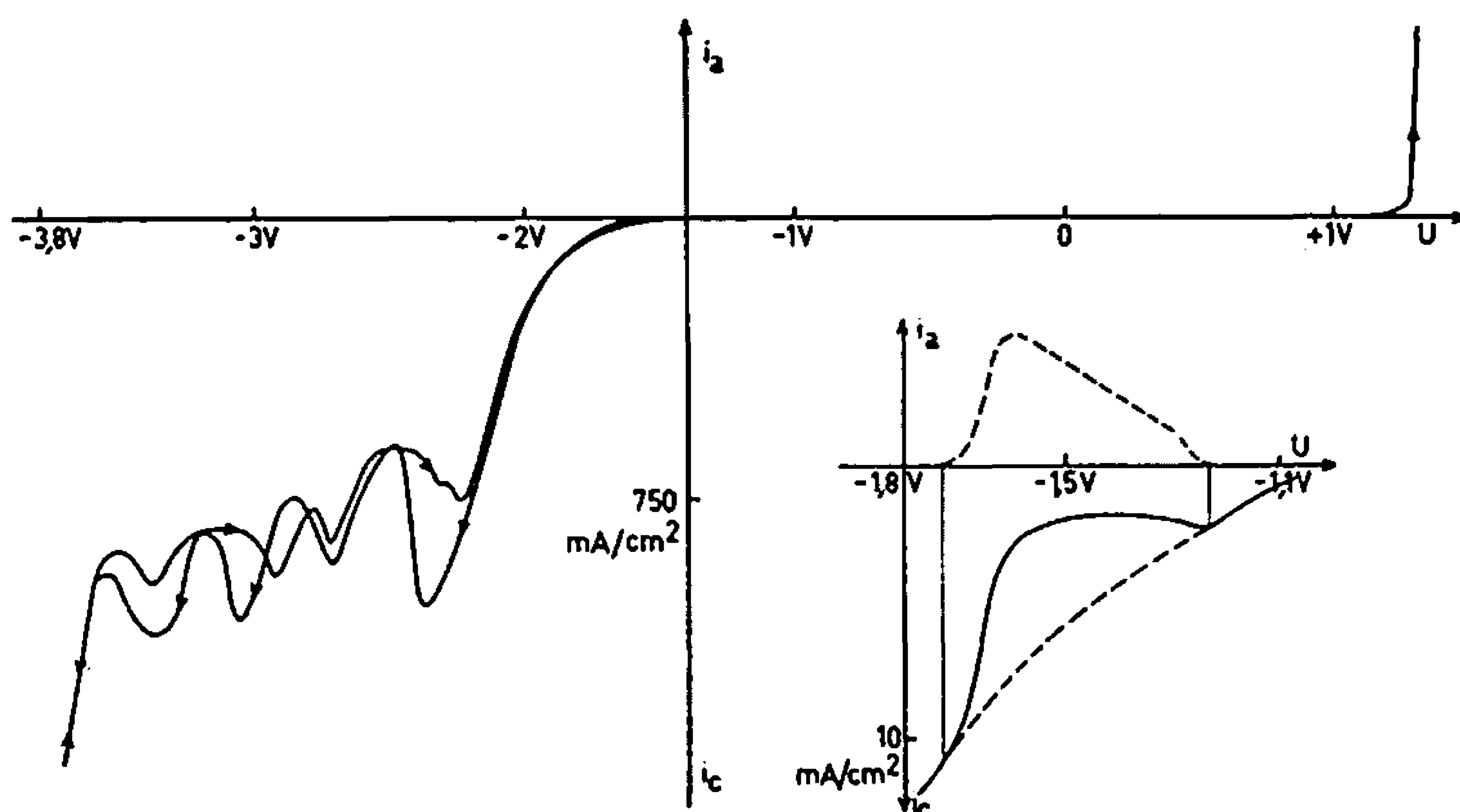


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbe U/i de Fe dans KNO_3 à 350°C.

Fig. 4. — Détail.

Les considérations précédentes ont été faites sur les courbes tracées à 350°. Aux températures inférieures, elles restent valables, mais il faut bien voir que la zone des tensions dans laquelle ont lieu à la fois des réactions cathodiques et anodiques franches est plus réduite (*fig.* 1). Dans tous les cas, dans le domaine des tensions inférieures à — 2 V ont lieu diverses

réactions de réduction de NO_3^- et sans doute aussi de composés oxydés de la cathode (oxydes, ferrate, etc.); des produits de corrosion chimique peuvent se former [$Pt(NO)_x$, $Fe(NO)_x$ (5) par exemple], mais des oxydations électrochimiques sont improbables.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) G. J. HILLS et K. E. JOHNSON, *Advances in Polarography*, 3, 1960, p. 974.
(2) H. S. SWOFFORD et H. A. LAITINEN, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 814.
(3) A. CONTE et S. CASADIO, *La Ricerca Scientifica*, 36, 1966, p. 433.
(4) A. CONTE, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 1579.
(5) H. E. BARTLETT et K. E. JOHNSON, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 64.
(6) J. O'M. BOCKRIS, G. J. HILLS, D. INMAN et L. YOUNG, *J. Scient. Instrum.*, 33, 1956, p. 438.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps Solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude simultanée des courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel d'une électrode d'or au contact de solutions neutres de sulfate de potassium.* Note (*) de Mlle **Monique Petit** et M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude simultanée des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel permet d'interpréter dans le cas d'une électrode d'or le phénomène d'hystérésis observé sur la courbe capacité différentielle-potentiel au cours de balayages linéaires du domaine de polarisation. On met en évidence le point de charge nulle de l'or par le minimum de la capacité à —0,15 V (e.c.s.).

La méthode d'asservissement potentiostatique (1) en régime sinusoïdal à basse fréquence offre la possibilité d'étendre aux solutions diluées la méthode de mesure de la capacité différentielle par la mesure du courant alternatif [(2), (3)] à la condition que le système étudié introduise un déphasage proche de 90°.

Si l'on adopte une approximation telle que le courant sinusoïdal soit, à 1 % près, une mesure de la capacité différentielle du système, ceci revient à assimiler à 90° les déphasages compris entre 90 et 82°. De nombreux systèmes électrochimiques se situent à l'intérieur de cette approximation, ce n'est qu'exceptionnellement dans certaines zones du domaine de polarisation (4) que le déphasage peut sortir de ces limites.

Nous avons étudié par cette méthode le système constitué par une électrode d'or au contact de solutions aqueuses de sulfate de potassium de différentes concentrations.

Les électrodes étudiées ont été obtenues par fusion d'un fil d'or 99,9995 % sous atmosphère d'hydrogène puis elles étaient montées sur leur support. Avant chaque expérience les électrodes étaient recuites à 950°C par induction, dans une ampoule étanche remplie sous pression réduite d'un mélange d'argon et d'hydrogène.

Cette méthode de préparation fournit des électrodes dont les courbes courant-tension tracées au cours de cycles successifs sont pratiquement identiques à celle obtenue au premier cycle.

La méthode de mesure des dimensions de l'électrode ainsi que la préparation des solutions ont été décrites dans une Note précédente (5).

La figure 1 *a* représente les variations de l'amplitude du courant alternatif proportionnel à la capacité différentielle du système.

On voit sur cette figure qu'un effet d'hystérésis intervient seulement dans le domaine anodique où la valeur de la capacité au cours du balayage anodique est supérieure à sa valeur au cours du balayage inverse; ce fait s'explique en comparant sur la figure 1 *b* la courbe capacité différentielle-potentiel et la courbe intensité-potentiel du système. En partant de l'extrémité cathodique du domaine de polarisation au cours du balayage anodique,

on ne voit apparaître aucun accident sur la courbe courant-tension avant + 0,7 V (e. c. s.), potentiel auquel commence la formation d'oxyde. Au début du balayage cathodique s'achève la formation de cet oxyde, puis on voit l'existence d'un domaine de stabilité de l'oxyde, corrélativement dans cette zone de potentiel et pour ce sens la capacité différentielle varie peu et ne commence à croître qu'avec la destruction de l'oxyde, celle-ci produit sur la courbe courant-tension un pic cathodique à + 0,24 V (e. c. s.).

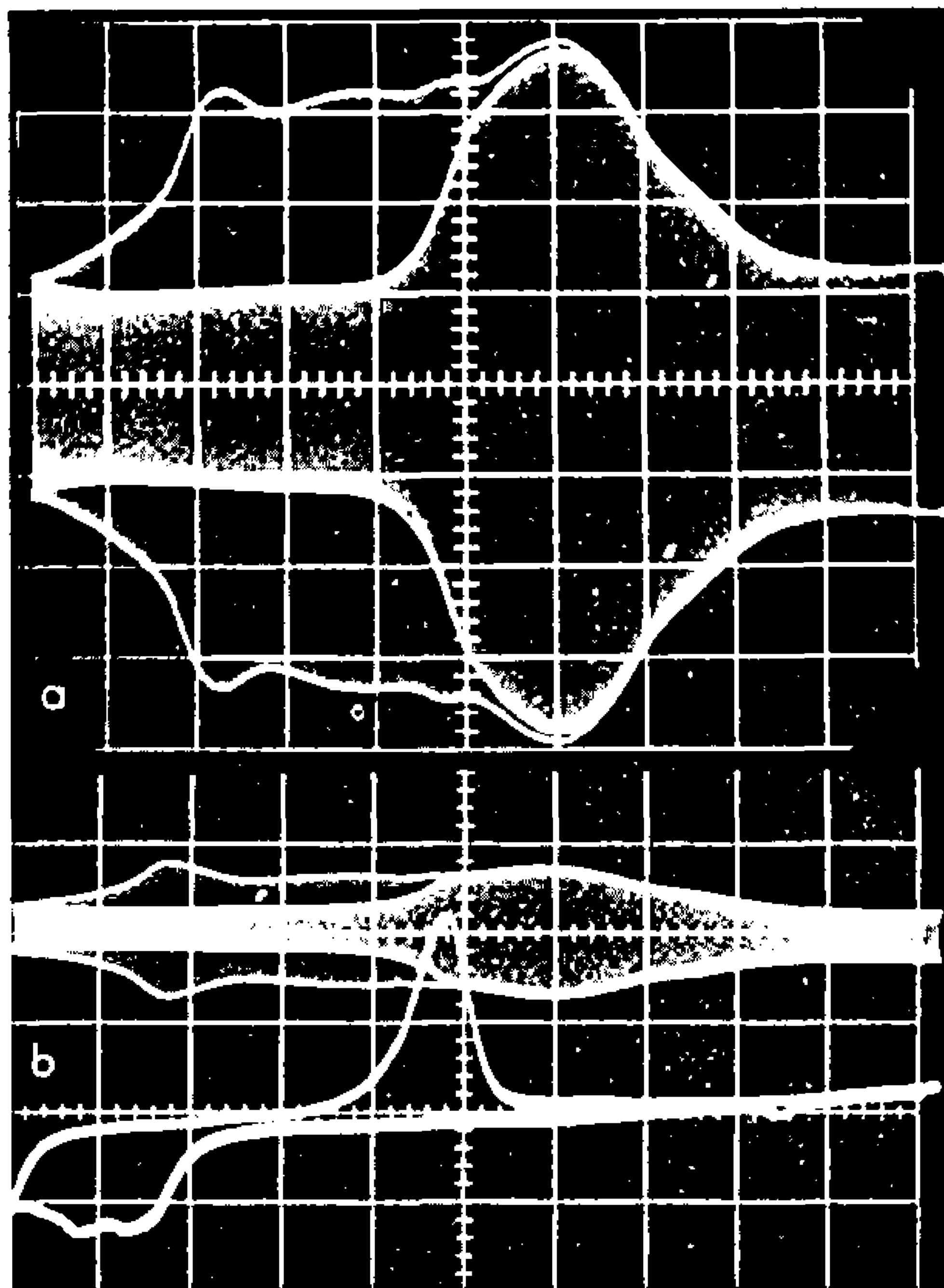


Fig. 1. — Système Or-K_2SO_4 0,2 M (solution aqueuse désaérée). Cycle photographié au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation.
0,2 V par carreau sur l'axe X, bord gauche du cadre à + 1,2 V (e. c. s.).
Temps de balayage aller-retour : 50 s.
(*a*) Courbe capacité différentielle-potentiel C(V) : Fréquence de mesure, 180 Hz.
(*b*) Courbe C(V) : Fréquence de mesure, 480 Hz.
Courbe I(V) : Sensibilité verticale, 7,1 μA/carreau.

La quantité d'électricité correspondant à la formation ou à la destruction de l'oxyde dans le cas de la figure 1 *b* est de 31 ± 1 μC pour une surface géométrique d'électrode de 7,1 mm^2, ce qui correspond à environ 2.10^{14} charges électroniques échangées.

La figure 2 représente le réseau des courbes capacités différentielle-potentiel à différentes fréquences du signal de mesure, ce réseau est donné dans le cas du balayage anodique pour lequel il existe un grand domaine de potentiel où l'électrode n'est recouverte d'aucun composé superficiel décelable sur la courbe courant-tension. La capacité mesurée est indépendante de la fréquence, à la précision des mesures, de — 0,8 V à — 0,2 V

au-delà il intervient une dispersion de la capacité avec la fréquence. A + 0,8 V il existe un pic du courant alternatif à basse fréquence correspondant au phénomène faradique de formation d'oxyde, ce pic disparaît

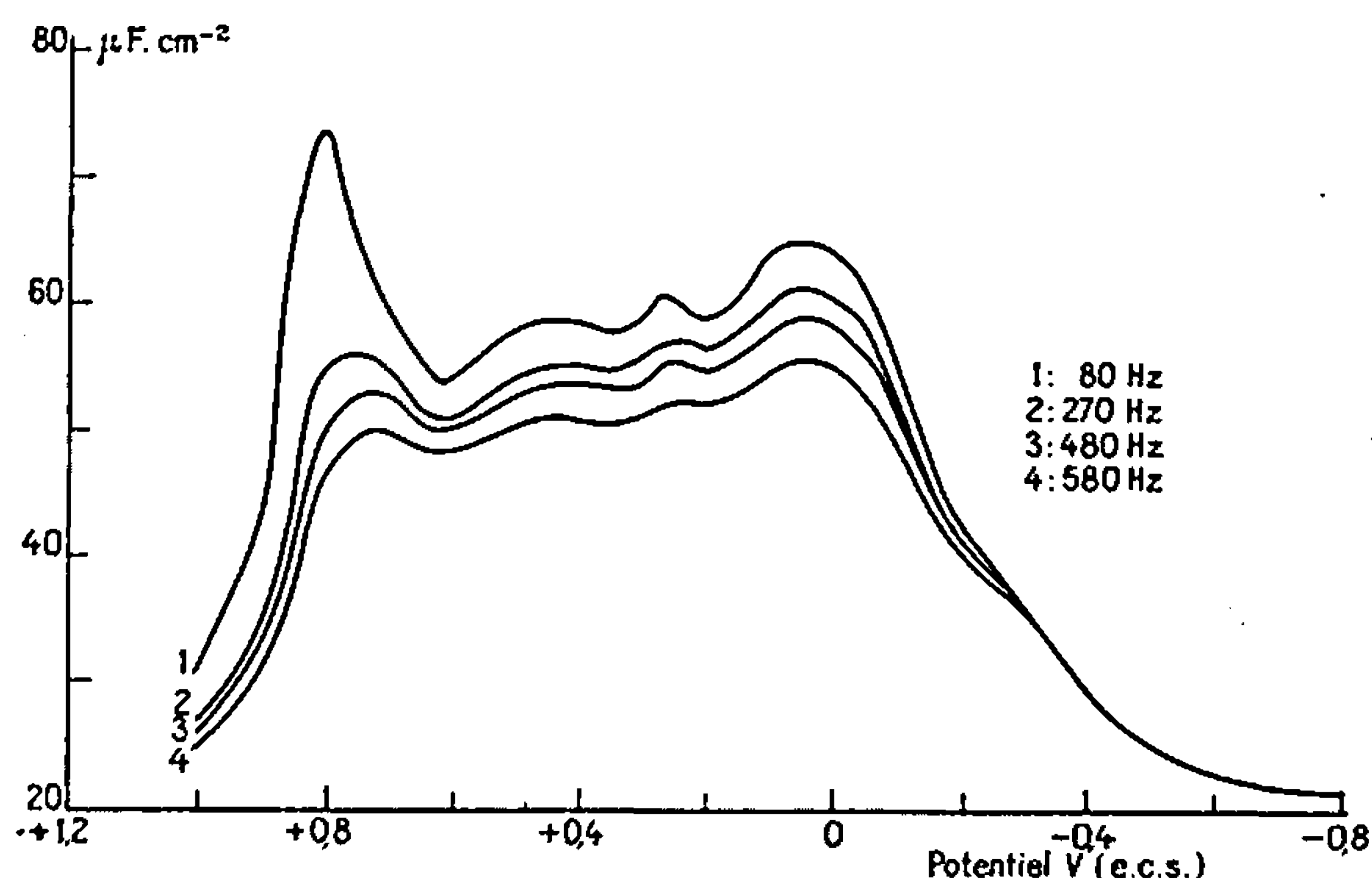


Fig. 2. — Influence de la fréquence de mesure sur les courbes capacité différentielle potentiel du système Or-K_2SO_4 0,1 M (solution aqueuse).
Temps de balayage du domaine de polarisation : 25 s.

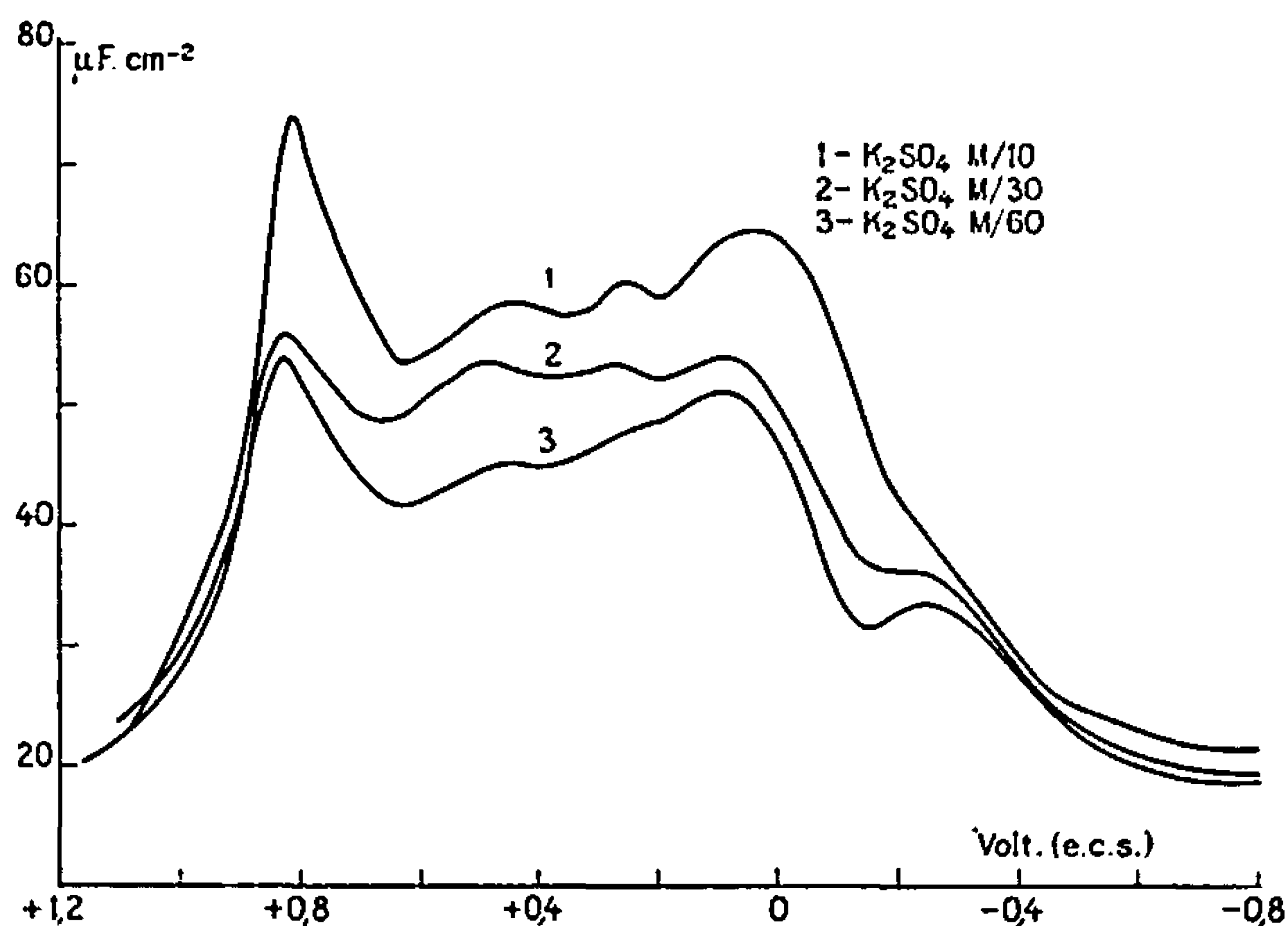


Fig. 3. — Influence de la concentration du sulfate de potassium sur les courbes capacité différentielle-potentiel.
Temps de balayage du domaine de polarisation : 25 s.
Fréquence de mesure : 80 Hz.

lorsqu'on élève la fréquence ce qui signifie que la formation d'oxyde est une réaction dont la vitesse est suffisamment élevée pour être détectable à 80 Hz.

Le domaine de polarisation pour lequel la courbe capacité différentielle-potentiel est indépendante du sens de balayage présente des analogies avec

le cas du mercure au contact du même électrolyte, cependant les valeurs de la capacité spécifique sont plus grandes avec l'or qu'avec le mercure. L'extrémité de la courbe à — 0,8 V correspondrait à une charge négative de la surface de l'or alors que vers 0V le métal serait chargé positivement, la région de la courbe correspondant aux potentiels positifs n'ayant pas d'équivalent dans le cas du mercure. Entre — 0,8 V et 0 devrait donc se trouver le point de charge nulle de l'or.

La figure 3 montre l'influence de la concentration sur les courbes capacité différentielle-potentiel. Il apparaît un minimum de la capacité lorsque la dilution de l'électrolyte augmente, dans la zone de potentiel envisagée précédemment, on peut situer le potentiel du minimum — 0,15 V (e. c. s.) au voisinage du point de charge nulle car on a montré qu'avec les électrolytes non symétriques un écart existe entre le minimum de la capacité différentielle et le point de charge nulle ([6]). On pourra comparer cette valeur à celle donnée par Schmid et Hackerman ([7]) dans le cas de l'acide perchlorique 0,0 V (e. c. s.) et à la valeur obtenue par Green et Dahms ([8]) avec le perchlorate de sodium qui se situe vers + 0,05 V (e. c. s.).

On remarque que la différence des potentiels du point de charge nulle de l'or (— 0,15 V) et du mercure et la différence des travaux d'extraction des électrons de ces deux métaux sont égales à 0,3 V.

(*) Séance du 26 juin 1967.

([1]) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
([2]) B. BREYER et S. HACOBIAN, *Aust. J. Sci. Research*, A, 5, 1952, p. 500.
([3]) A. N. FRUMKIN et B. B. DAMASKIN, *J. Electroanal. Chem.*, 3, 1962, p. 36.
([4]) A. N. FRUMKIN et V. I. MELIK-GAÏKAZIAN, *Dok. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 7, 1951, p. 855.
([5]) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.
([6]) B. B. DAMASKIN et N. V. NICOLAEVA-FEDOROVITCH, *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 24, 1962, p. 1484.
([7]) G. M. SCHMID et N. HACKERMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 243.
([8]) M. GREEN et H. DAHMS, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 466.

*(Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

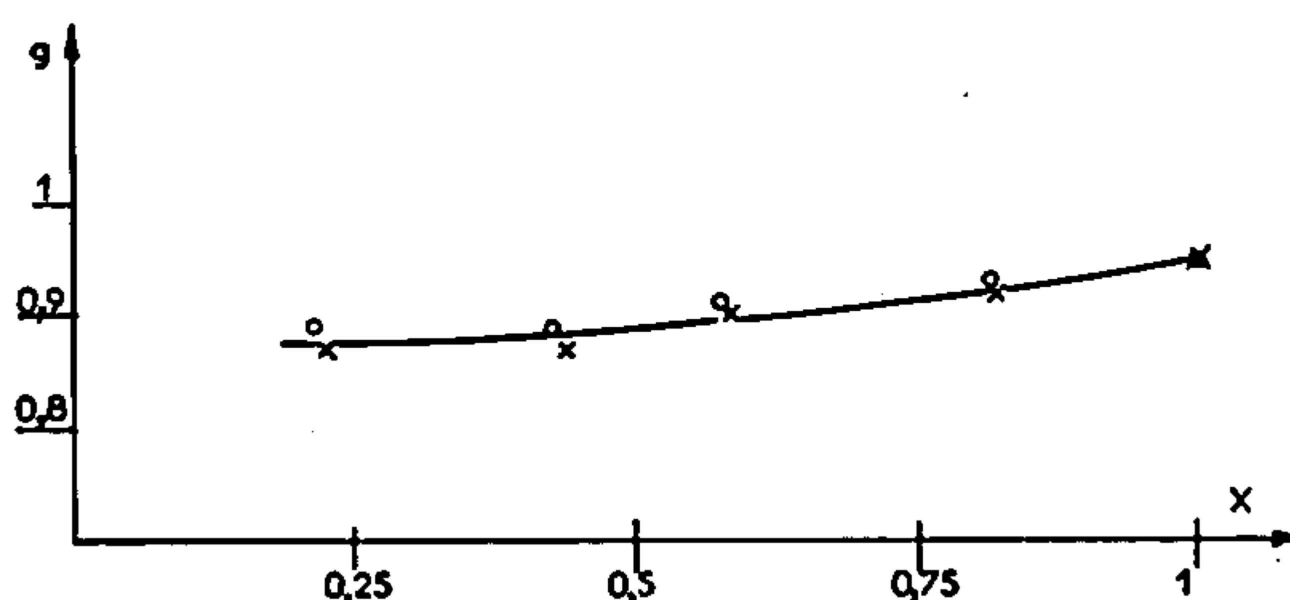
ÉLECTROCHIMIE. — *Application des mesures de permittivité complexe à l'étude de la solvatation du perchlorate de sodium dans le* N, N-*diméthylformamide.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Badiali, Hubert Cachet**, Mlle **Flore Govaerts** et M. **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. René Lucas.

Les auteurs ont observé une diminution de la permittivité statique avec la concentration. Utilisant un modèle de solvatation qu'ils ont proposé pour les solutions électrolytiques dans les alcools, ils montrent que les résultats présentés ici peuvent s'interpréter en admettant que chaque cation est solvaté par quatre molécules.

Au cours d'un récent travail, nous avons étudié les propriétés diélectriques de solutions électrolytiques dans l'éthanol ([1]) et le méthanol ([2]), ce qui nous a permis de proposer un modèle pour la solvatation des ions ([2]). Dans ce modèle intervient l'autoassociation du solvant par liaison hydrogène, propriété dont on sait qu'elle est fondamentale pour interpréter le comportement diélectrique des alcools ([3]). Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude en effectuant des mesures de permittivité portant sur des solutions électrolytiques dans un solvant où l'autoassociation, si elle existe, est caractérisée par l'absence de fortes interactions directionnelles.

Le N, N-diméthylformamide (D. M. F.) paraît satisfaire à cette condition. Meighan, Cole et coll. ([4]), en déterminant expérimentalement le paramètre g de la relation de Fröhlich-Kirkwood ([5]), ont montré que celui-ci reste sensiblement égal à l'unité entre — 60 et + 150°C. Ceci peut correspondre, soit à une absence de corrélation d'orientation entre molécules voisines, soit à des équilibres entre différentes espèces de polymères; seule la première hypothèse a été envisagée dans la littérature ([4]). Nous avons tenté de la confirmer en diluant le D. M. F., d'origine « Eastman-Kodak » (qualité spectro), dans le benzène et le dioxane, et en mesurant la permittivité complexe des mélanges, en ondes décimétriques, à 25°C, par des techniques déjà décrites ([6]). La partie réelle, qui ne varie pas avec la fréquence jusqu'à 1 GHz au moins, représente la permittivité statique; ceci permet de calculer g en admettant, comme on le fait habituellement, l'additivité des polarisations induites. Pour ce calcul, il est nécessaire de connaître, en ce qui concerne le D. M. F., la permittivité limite $\varepsilon_{\infty 0}$ résultant de la polarisation induite totale, à l'exclusion de toute polarisation d'orientation. Nous avons choisi $\varepsilon_{\infty 0} = 2{,}51$, valeur déjà proposée ([4]), correspondant à une polarisabilité atomique égale à 30 % de la polarisabilité électronique. Les résultats, portés sur la figure, montrent que g reste égal à l'unité à 10 % près. L'ensemble de ces données expérimentales permet d'admettre qu'en première approximation on peut négliger toute interaction directionnelle dans le D. M. F.

Nous avons mesuré, à $25 \pm 0{,}1^{\circ}C$, et dans la plage de fréquences 0,1-9,37 GHz [(6), (7)], la permittivité complexe du solvant lui-même et de solutions de perchlorate de sodium. La partie réelle ε', dans tous les cas, est sensiblement indépendante de la fréquence jusqu'à 1 GHz et représente la permittivité statique ε_s. La partie imaginaire ε'', dans le cas des solutions, est pratiquement proportionnelle à la longueur d'onde lorsque celle-ci est assez élevée, ce qui traduit la prédominance des pertes par conductivité. Cette dernière, σ, a la même valeur qu'à 1000 Hz aux erreurs expérimentales près. Ces résultats sont portés dans le tableau où nous avons fait aussi figurer les teneurs en eau déterminées par la méthode de K. Fischer.



Paramètre de corrélation g de mélanges D. M. F.-benzène (×) et D. M. F.-dioxane (○) en fonction de la fraction molaire X en D. M. F.

Les données relatives à la relaxation dipolaire sont moins bien connues. Si l'on admet qu'elle est de type Debye, la permittivité complexe s'écrit, compte tenu de la conductivité,

$$\varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0},$$

où ω est la pulsation, ε_∞ la limite haute fréquence de ε', τ le temps de relaxation et $\varepsilon_0 = 1/36\pi \cdot 10^{-9}$ F/m. Nous avons recherché les paramètres ε_s, ε_∞, τ et σ par une méthode de moindres carrés itérative déjà décrite (2). Les valeurs trouvées pour ε_s et σ sont celles que nous avons portées dans le tableau; les intervalles de confiance qui leur sont associés (8) correspondent à une précision de 1 à 2 %. La détermination de τ et ε_∞ est beaucoup moins bonne. Dans le cas du solvant, on trouve ainsi $\varepsilon_\infty = 6{,}8$ et $\tau = 1{,}20 \cdot 10^{-11}$ s avec des intervalles de confiance au seuil de 1 % égaux respectivement à $\pm 3{,}4$ et $\pm 0{,}13 \cdot 10^{-11}$ s. On remarque que ε_∞ est très supérieur à $\varepsilon_{\infty 0}$ et la différence est assez significative pour qu'on puisse prévoir, soit l'existence de domaines de relaxation supplémentaires en haute fréquence, soit une distribution asymétrique du temps de relaxation, par exemple du type Cole-Davidson (9). En ce qui concerne les solutions, compte tenu des larges indéterminations sur ε_∞ et τ, on ne trouve pas pour ces paramètres de variations significatives par rapport à ceux qu'on détermine dans le cas du solvant.

L'abaissement de permittivité statique avec la concentration peut se représenter par la relation empirique :

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{s0} - \delta c + \gamma c^2,$$

où $\varepsilon_{s0} = 37,5 \pm 0,4$, $\delta = 14,4 \pm 2,6$ et $\gamma = 4,5 \pm 2,9$ si la concentration c est exprimée en molarité. Quand c tend vers zéro, le décrément diélectrique δ suffit à caractériser la variation de ε_s; de même, on peut admettre une variation linéaire du nombre de molécules susceptibles de participer à la polarisation d'orientation, nombre qui s'écrit alors $N_0 - qc$. Il suffit de développer au premier ordre en c la relation de Fröhlich-Kirkwood pour trouver [2] :

$$q = \delta \frac{N_0}{\varepsilon_{s0}} \frac{2\varepsilon_{s0}^2 + \varepsilon_{\infty 0}^2}{(2\varepsilon_{s0} + \varepsilon_{\infty 0})(\varepsilon_{s0} - \varepsilon_{\infty 0})}.$$

On peut considérer q comme la somme de deux termes q_1 et q_2 : des mesures de densités permettent en effet de calculer le nombre $N_0 - q_1 c$ de molécules de solvant effectivement présentes dans une solution de concentration c. Le terme q_2 qui subsiste représente alors la part des interactions ion-solvant, qui bloquent la réorientation de q_2 molécules voisines d'un ion. Dans le cas des perchlorates où l'anion ClO_4^- n'est pas solvaté [2],

c (mole/l).	Teneur en eau (g/l).	ε_s.	σ (mmho/cm).
0	0,5	37,6	0,01
0,0872	2,1	36,3	5,1
0,1744	3,7	34,7	9,3
0,349	6,4	33,1	14,7
0,525	9,6	31,3	19,2
0,697	13,2	29,7	22,1
0,872	16,3	28,3	24,0

q_2 correspond essentiellement à la solvatation du cation. Pour les solutions qui nous intéressent ici, les résultats expérimentaux conduisent à $q_1 = 0,64$ et $q_2 = 4,6 \pm 0,9$. Pour interpréter cette valeur de q_2 on peut envisager, comme nous l'avons fait dans le cas des alcools [2], des interactions du type donneur-accepteur. Il a été montré que de telles liaisons existent entre certains cations métalliques et le D. M. F. où l'oxygène joue le rôle d'atome donneur [10]. Dans le cas des solutions alcooliques précédemment étudiées, cette hypothèse à elle seule est insuffisante pour interpréter les valeurs de q_2 déterminées expérimentalement de l'ordre de 20 à 30. Il est nécessaire de faire intervenir la structure intermoléculaire du solvant, caractérisée par une association en chaînes ouvertes, contenant en moyenne 5 à 7 molécules; les valeurs de q_2 s'interprètent alors en admettant que la solvatation se fait par de telles chaînes [2]. Dans le cas présent, compte tenu du fait que le D. M. F. se comporte comme un liquide polaire normal, q_2 doit se réduire

au nombre de molécules présentant avec chaque cation une liaison de type donneur-accepteur. On trouve effectivement pour q_2 une valeur bien inférieure à celle qu'elle est en solution alcoolique (27 ± 4). De plus, nous avions admis que l'ion Na^+ présente quatre liaisons avec le solvant [2] : les résultats présentés ici confirment cette hypothèse puisque, à la précision où q_2 est connue, cette quantité peut être prise égale à 4.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) H. Cachet, I. Epelboin et J. C. Lestrade, *Electroch. Acta*, 11, 1966, p. 1759.
(2) J. P. Badiali, H. Cachet et J. C. Lestrade, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
(3) C. Brot, *Ann. Phys.*, 13, n° 2, 1957, p. 714.
(4) S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 509.
(5) H. Fröhlich, *Theory of dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, 1958.
(6) H. Cachet, J. C. Lestrade et I. Epelboin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 808.
(7) J. Gelas et J. C. Lestrade, *Onde électrique*, 46, 1966, p. 989.
(8) Y. V. Linnik, *Méthode des moindres carrés* (traduit du russe), Dunod, Paris, 1963.
(9) D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.
(10) F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1456.

(*Physique des Liquides et Électrochimie,*
Faculté des Sciences, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Résonance paramagnétique électronique des acides silicomolybdiques réduits, en solution.* Note (*) de MM. **Paul Rabette**, **Claude Ropars** et **Jean-Philippe Grivet**, présentée par M. Paul Pascal.

La résonance paramagnétique électronique est en accord avec l'existence de composés définis pour les acides silicomolybdiques réduits et constitue une approche du comportement des électrons célibataires introduits dans l'anion $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$.

L'acide silicomolybdique de formule globale $(SiMo_{12}O_{40})H_4$ se présente sous deux formes isomères. La forme α est la plus stable et la mieux connue. Cet acide est facilement réduit et de nombreux travaux [(1), (2), (3)] ont visé à élucider les caractéristiques de ses produits de réduction. Récemment, Massart (4) a mis en évidence, par polarographie sur platine, l'existence de composés définis et a déterminé leurs zones de stabilité. Il est possible d'introduire successivement 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 électrons dans l'édifice anionique.

Nous avons tenté d'aborder, à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.), l'étude de ces composés. Nous nous sommes limités aux cas des quatre premiers composés que nous appellerons Iα, IIα, IIIα, IVα; la formule générale du dérivé *n* s'écrit $(SiMo^{6+}_{12-n}Mo^{5+}_{n}O_{40})H_{4+n}$.

Dans le tableau suivant sont indiqués les domaines d'existence de ces divers acides silicomolybdiques (5) :

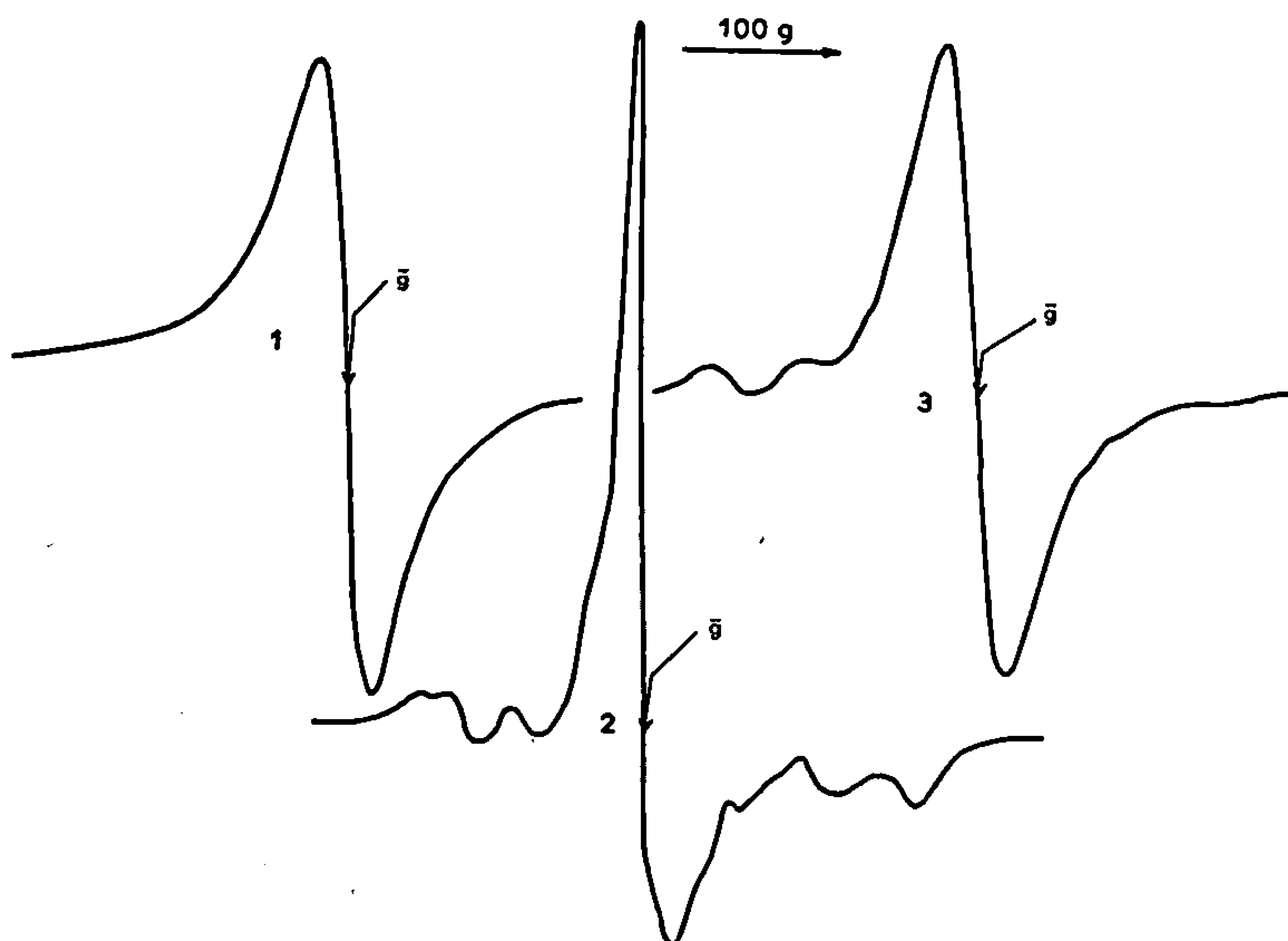
Dérivé.	Domaine d'existence.	Constantes d'acidité.
Oα..........	pH < 3,7	Quatre acidités fortes
Iα..........	3 < pH < 5	–
IIα..........	pH < 7	pK_5 2,9; pK_6 4,4
IIIα.........	9,5 < pH < 12	–
IVα.........	0 < pH < 14	pK_5 3,7; pK_6 5,7; pK_7 8,4

Méthodes expérimentales. — Compte tenu des indications précédentes, les solutions aqueuses ont les caractéristiques suivantes :

Forme de l'anion.	pH.	Concentration en molybdène total (M/l).
$I\alpha^{5-}$..........	Tampon acétate 4,6	2,40
$II\alpha^{6-}$..........	6,7	1,98
$III\alpha^{7-}$........	Tampon carbonate 10,2	1,08
$IV\alpha H_2^{6-}$......	0,8	1,44

Les solutions sont préparées sous argon, à partir de produits pour analyse « Merck » exempts de traces paramagnétiques. Les dosages et contrôles de pureté des dérivés réduits sont faits par manganimétrie et par polarographie sur platine. Les spectres à 77 et 296°K sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Varian 4502 ».

Résultats. — Tous les composés présentent un faible paramagnétisme. Dans le cas du IV α polycristallisé, une mesure de susceptibilité statique [6] indique un paramagnétisme indépendant de la température correspondant à une susceptibilité de 10.10^{-6} unité C. G. S. par atome de Mo^{5+}. Des valeurs équivalentes sont signalées pour des sels de molybdène pentavalent [7].



Les principales caractéristiques des spectres de R. P. E. sont résumées dans le tableau suivant :

Dérivé.	T° K.	g.	Observations.
$I\alpha^{5-}$	296	1,95	Très faible signal; largeur de raie 500 g; pas de structure hyperfine (S. H. F.)
	77	1,945	Largeur de raie, pic à pic, 32 g; pas de S. H. F.
$II\alpha^{6-}$	296	–	Pas de signal
	77	1,943	Largeur de raie, pic à pic, 35,5 g; pas de S. H. F.
$III\alpha^{7-}$	296	–	Pas de signal
	77	$\bar{g}$ = 1,94	Structure hyperfine peu résolue fortement anisotrope, facteur *g* faiblement anisotrope voisin de 1,94
$IV\alpha H_4^{4-}$	296	$\bar{g}$ = 1,918	Structure hyperfine mal résolue
	77	$\bar{g}$ = 1,945	Structure hyperfine peu résolue fortement anisotrope, facteur *g* faiblement anisotrope voisin de 1,94

Les spectres à 77°K de $II\alpha^{6-}$ et $IV\alpha H_4^{4-}$ ainsi que celui à 296°K de $IV\alpha H_4^{4-}$ sont représentés respectivement sur les figures 1, 2 et 3. Les signaux de I α et III α sont semblables respectivement à ceux de II α et IV α.

Discussion. — Ces résultats sont en accord avec l'existence de composés définis dans les solutions d'acide silicomolybdique réduit. Les valeurs de *g* sont en faveur de la présence de molybdène pentavalent dans les quatre composés étudiés.

Le molybdène naturel contient, pour un quart, deux isotopes ^{95}Mo et ^{97}Mo qui possèdent un spin nucléaire de 5/2. Par suite, les spectres de R. P. E. de certains sels de molybdène pentavalent présentent une structure hyperfine à six raies [(8), (9)]. L'absence de cette structure hyperfine pour I α et II α indiquerait une importante délocalisation des électrons célibataires sur l'ensemble des atomes de molybdène. Ce résultat serait confirmé par l'absence de signaux à température ordinaire pour I α, II α et III α due, vraisemblablement, à un temps de relaxation spin-spin (T_2) court. Dans le cas de I α, T_2 évalué à partir de la largeur du faible signal observé à 296°K [(10), (11)] est d'environ $1,5.10^{-10}$ s.

Par ailleurs, l'intensité à 77°K du signal de II α, rapportée à un atome de Mo^{5+}, est 0,33 fois celle de I α, alors que les temps de relaxation spin-spin sont très voisins. Cette diminution pourrait résulter d'un couplage des spins électroniques de II α par l'intermédiaire de ponts oxo (12).

Pour III α et IV α, les spectres de R. P. E. à 77°K sont très semblables. La structure hyperfine est mal résolue et fortement anisotrope. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, améliorer la résolution de la structure hyperfine, le faible paramagnétisme des composés nécessitant l'utilisation de concentrations élevées. Les constantes de couplages de III α sont un peu plus faibles que celles de IV α. Les facteurs $\bar{g}$, faiblement anisotropes, sont voisins de 1,94. Les valeurs de ces paramètres seront mentionnées ultérieurement, après simulation des spectres. L'incompatibilité des valeurs de $\bar{g}$ de IV α H_4^{4-} à 77 et 296°K laisse supposer une modification de la structure du composé avec la température.

Nous présenterons ultérieurement une étude plus détaillée, complétée par des résultats obtenus sur des composés solides et rattachés à une analyse cristallographique.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) BOLTZ, DE VRIES et MELLON, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 563.
(2) J. D. H. STRICKLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 862.
(3) D. BURNEL, D. HAUDEN et L. MALAPRADE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3423.
(4) (a) R. MASSART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3137 et précédents articles; (b) P. SOUCHAY, R. MASSART et G. HERVÉ, *Internat. Cong. Polar. Kyoto*, B 2, 1966, p. 113.
(5) R. MASSART, *Thèse* (à paraître).
(6) La mesure a été faite par M. J. Cl. Bernier du laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay.
(7) L. SACCONI et R. CINI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1954, p. 4239.
(8) N. S. GARIF'YANOV et V. N. FEDOTOV, *Zh. Struct. Khim.*, 3, 1962, p. 711.
(9) M. M. ABRAHAM, J. P. ABRIATA, M. E. FOGLIO et F. PASQUINI, *J. Chem. Phys.*, 45, n° 6, 1966, p. 2069.
(10) B. R. MC GARVEY, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1232.
(11) S. A. AL'TSHULER et K. A. VALIEV, *Soviet Physics, J. E. T. P.*, 35, 1959, p. 661.
(12) P. C. H. MITCHELL, *Quart. Rev.* 20, n° 1, 1966.

(P. R. : *Laboratoire de Chimie des Solides, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e;*
Cl. R. et J.-P. G. : *Laboratoire de Biophysique, 61, rue Buffon, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude aux rayons X et au microscope électronique des phénomènes de préprécipitation dans les alliages cuivre-titane riches en cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Raynal** et **René Graf**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'épaisseur L des complexes de préprécipitation varie avec le temps suivant une loi de la forme $L = kt^n$, avec $n \neq 0{,}3$. D'après l'étude aux rayons X, les nœuds satellites sont situés sur les directions $\langle 100 \rangle^*$ et l'observation au microscope électronique confirme l'existence de plaquettes parallèles aux plans {100}. Les valeurs de L déterminées par les rayons X et au microscope électronique sont en bon accord.

Les alliages cuivre-titane riches en cuivre, trempés et revenus, passent par un stade de préprécipitation caractérisé par la présence sur les diagrammes Debye-Scherrer de raies satellites. La présente étude a porté principalement sur des alliages de composition Cu-2,5 % Ti, Cu-4,5 % Ti

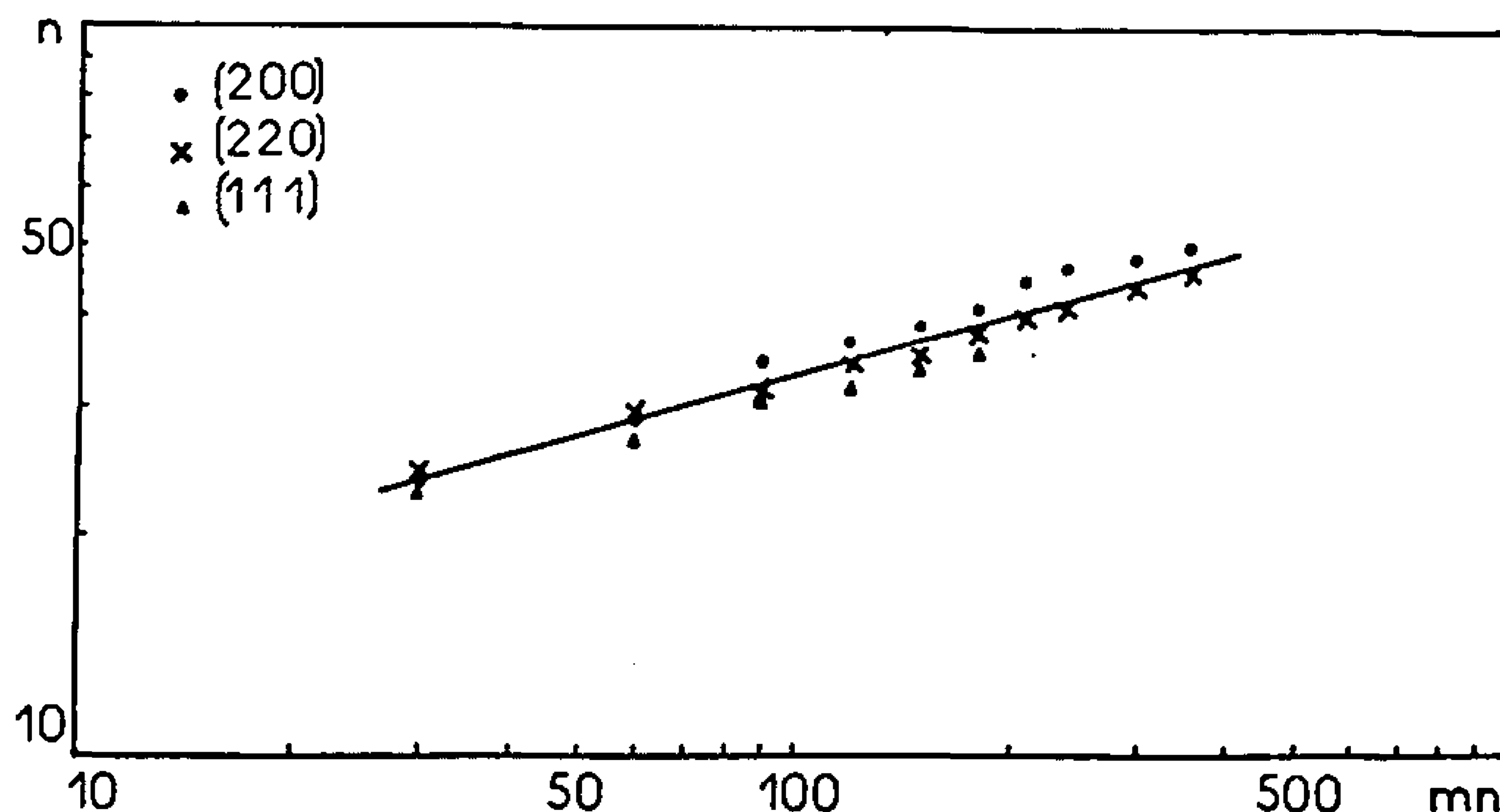


Fig. 1. — Cu-2,5 % Ti. Revenu : 450°C.

et Cu-5 % Ti en poids. Les échantillons, en forme de plaquettes, sont homogénéisés sous argon à 900°C pendant 24 h, puis trempés à l'eau glacée. Les revenus isothermes à 450 et 500°C sont effectués en ampoules scellées sous argon. Trois méthodes différentes ont été utilisées parallèlement :

1. Étude des raies satellites au diffractomètre, par réflexion. — L'évolution des satellites en fonction du temps de revenu est la suivante : au départ les satellites sont faibles et écartés des raies principales, puis ils s'en rapprochent tandis qu'apparaît une dissymétrie d'intensité et de position pour leurs maximums. Seule la théorie des complexes isolés de Guinier rend compte de cette dissymétrie ([1]). Le rapprochement des satellites s'interprète alors par un accroissement en épaisseur de ces complexes. Il est possible, à l'aide de la formule : $L = h \operatorname{tg}\theta / (h^2 + k^2 + l^2)\, \delta\theta$ ([2]), de suivre l'évolution de l'épaisseur L des complexes en fonction du temps.

La figure 1 représente les variations de L exprimées en nombre de plans atomiques n, pour l'échantillon à 2,5 % de Ti, et pour les trois raies principales (111), (200) et (220). Les points sont assez bien représentés par une loi de la forme $L = kt^n$, avec n peu différent de 0,3, ce qui est conforme aux théories de la croissance des précipités par diffusion [(3), (4)]. On vérifie

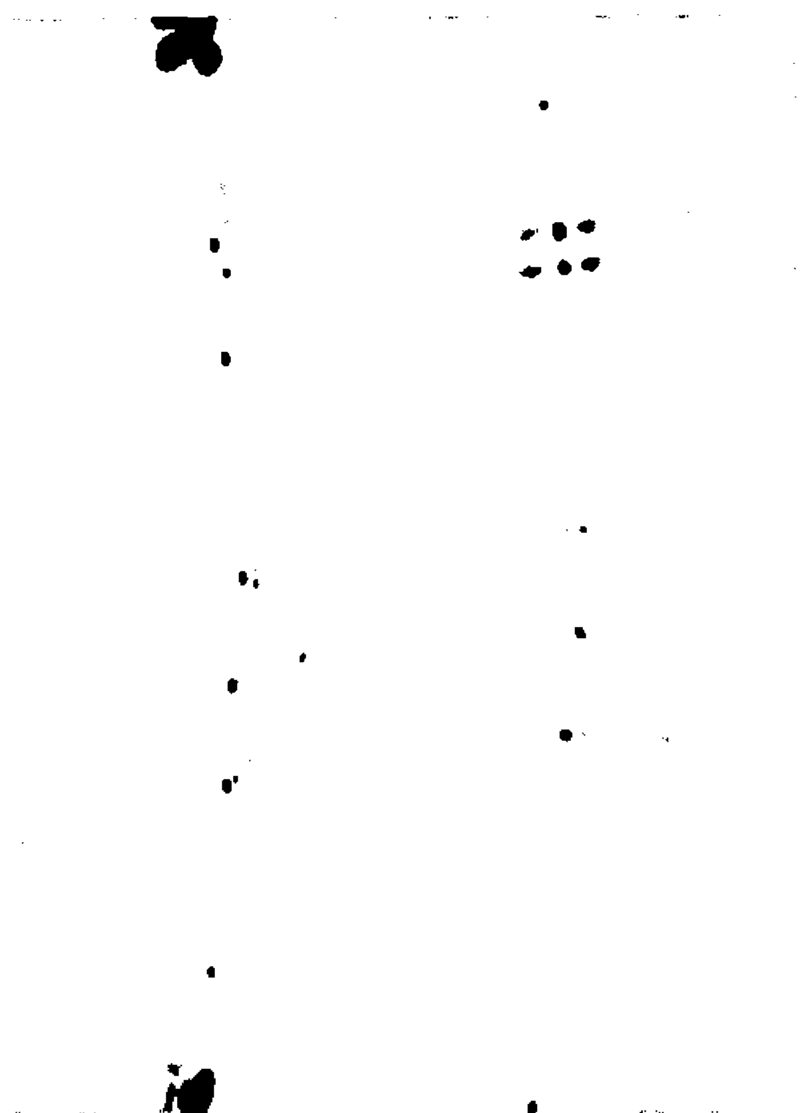


Fig. 2. — Cu-4,5 % Ti, 5 h à 450°C. Nœuds (111) et (200).



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Cu-4,5 % Ti après trempe. (G × 48 000.)

Fig. 4. — Cu-4,5 % Ti, 30 mn à 450°C. (G × 144 000.)

que l'épaisseur des complexes est une fonction croissante de la teneur en titane et de la température de revenu.

2. ÉTUDE DES NŒUDS SATELLITES PAR LA MÉTHODE DE DOUBLE FOCALISATION (5). — La figure 2 donne par exemple un aspect des satellites pour les nœuds (111) et (200) (6); les taches (200) sont bordées par deux satellites disposés suivant le rayon vecteur, donc dans la direction [100]* de l'espace réciproque; les taches (111) de six satellites disposés sur les trois directions ⟨100⟩*.

3. ÉTUDE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE PAR TRANSMISSION. — Cette étude a été effectuée sur des échantillons obtenus par amincissement électrolytique ([7]) à partir de pastilles de 3 mm de diamètre et de 0,4 mm d'épaisseur. Ces pastilles ont été prélevées à l'emporte-pièce sur les échantillons précédemment étudiés aux rayons X. La figure 3 représente l'échan-

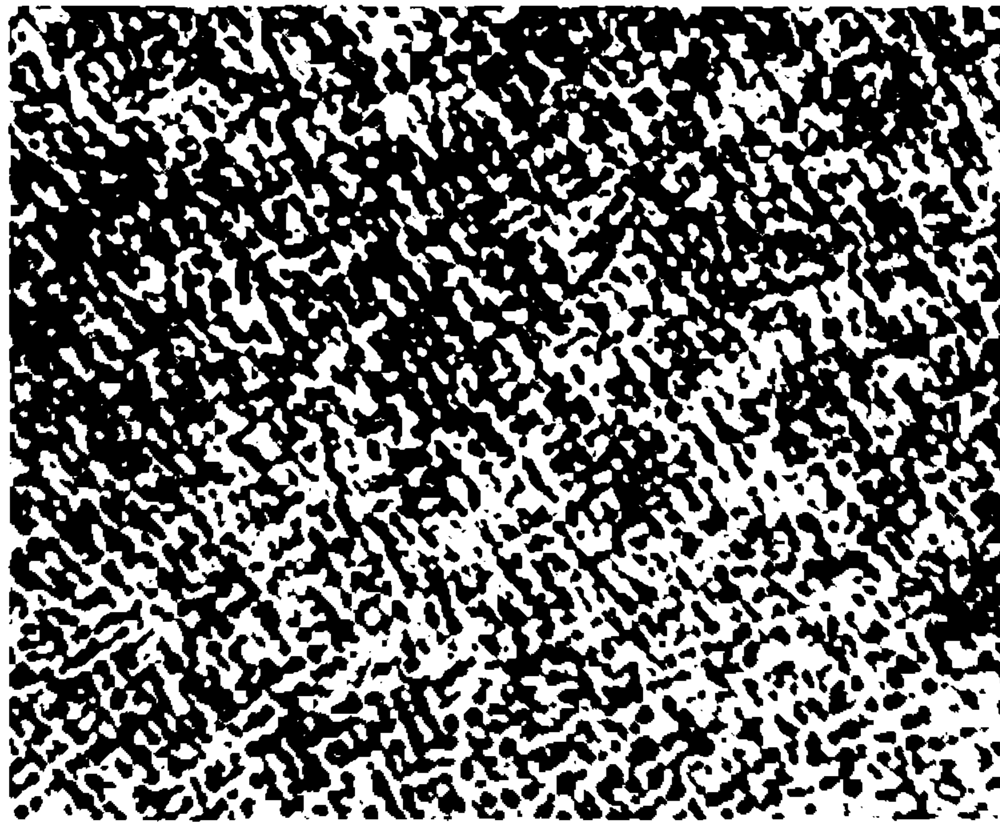


Fig. 5. — Cu-4,5 % Ti, 6 h à 450°C. (G × 72 000.)

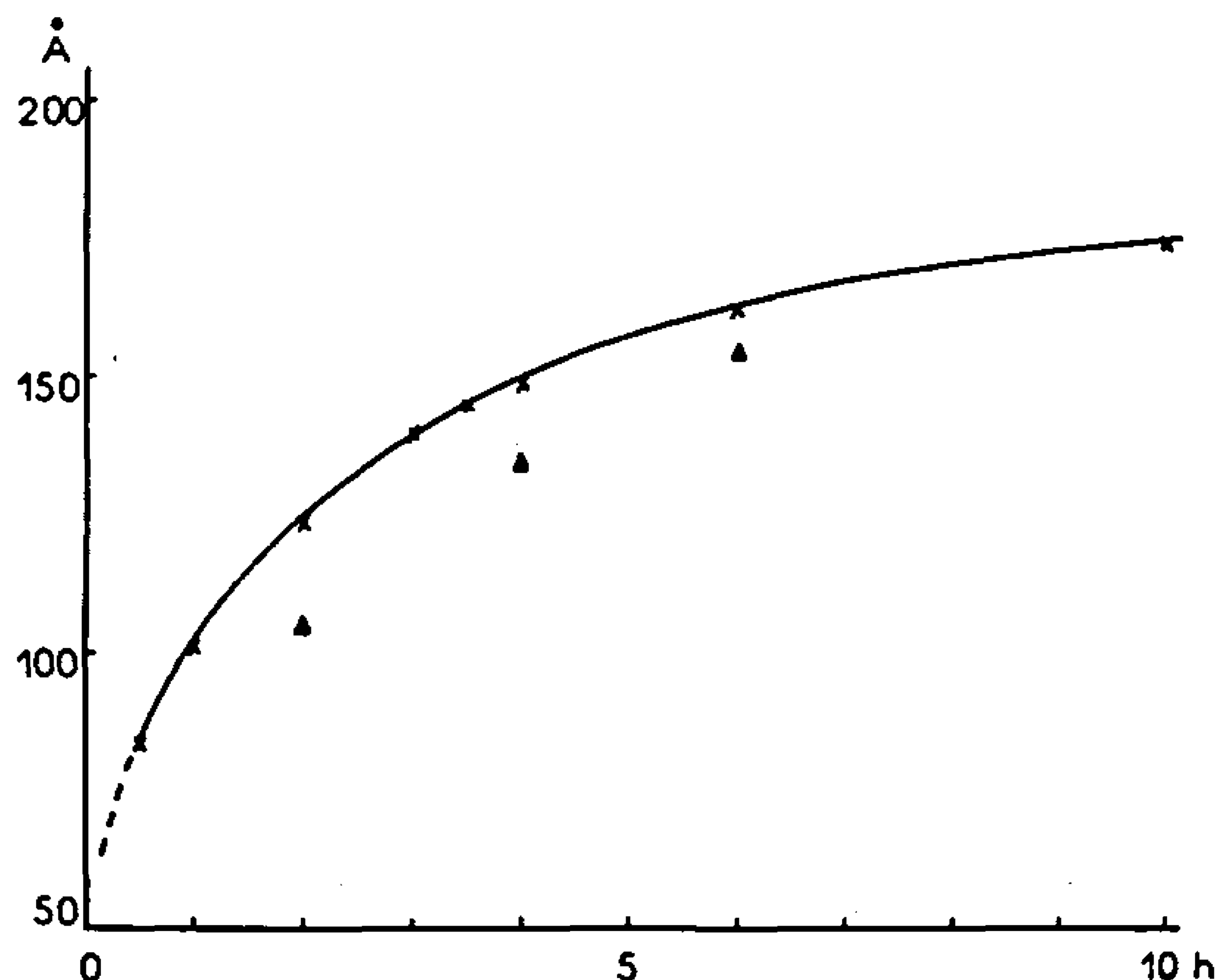


Fig. 6. — Cu-4,5 % Ti, 450°C.

× Valeurs de L obtenues aux rayons X par la méthode de double focalisation;

Δ Valeurs de L obtenues par l'étude au microscope électronique.

tillon après trempe; le fond est uniforme et l'on remarque la présence de nombreuses dislocations. Après un revenu isotherme de 30 mn à 450°C, de petites particules de forme sphérique apparaissent (*fig.* 4); elles sont distribuées au hasard dans la matrice et l'on ne note aucune orientation particulière. Lorsque la durée de revenu augmente, ces particules croissent en épaisseur suivant les directions $\langle 001 \rangle$ et prennent l'aspect de plaquettes. Cette croissance dans des directions bien déterminées se traduit par l'apparition d'un quadrillage à 90° sur la figure 5 où le plan d'observation est (110).

La valeur moyenne de l'épaisseur L des complexes, mesurée sur les micrographies électroniques, est proche de celle obtenue par le calcul d'après les diagrammes de rayons X (*fig.* 6). Ces deux études sont donc en bon accord : le rapprochement des satellites correspond bien à un accroissement en épaisseur des plaquettes et celles-ci sont orientées suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La transformation en plaquettes des petites particules sphériques présentes au début du stade de préprécipitation s'explique probablement par le fait que la forme plane correspond à l'énergie de déformation la plus faible (8).

Ainsi la théorie des complexes isolés décrit au mieux la forme, l'intensité et la position des satellites; ce modèle comporte toutefois des hypothèses trop simples pour traduire exactement la réalité. D'ailleurs, les micrographies électroniques semblent bien suggérer une structure périodique, ce qui serait conforme aux calculs thermodynamiques de Hillert (9).

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) J. Manenc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 987.
(2) V. Daniel et H. Lipson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 181, 1943, p. 368; A, 182, 1944, p. 378.
(3) I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 1961, p. 35.
(4) C. Wagner, *Z. Electrochem.*, 65, 1961, p. 581.
(5) J. Manenc, *Acta Cryst.*, 10, n° 4, 1957, p. 259.
(6) C. Bückle et J. Manenc, *Mém. Sc. Rev. Metallurg.*, 57, n° 6, 1960, p. 435.
(7) M. Bernole, J. Gallot et R. Graf, *J. Microscopie*, 4, 1965, p. 787.
(8) F. R. N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52, 1940, p. 90.
(9) M. Hillert, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 525.

(Laboratoire de Rayons X, Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Restauration de la résistivité électrique du fer pur déformé à* 77°K. Note (*) de MM. **Pierre Merklen** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation par laminage à 77°K d'un fer de haute pureté introduit un excès de résistivité relativement plus faible que dans d'autres métaux. La courbe de restauration de la résistivité électrique du métal ainsi déformé présente vers 200°K un stade de restauration important, qui a une cinétique complexe et une énergie d'activation de 0,53 ± 0,05 eV. Ce stade est attribué à l'élimination de défauts ponctuels.

Nous avons étudié la production et l'élimination des défauts réticulaires dans un fer de haute pureté fortement déformé. Le métal utilisé est très pur en éléments métalliques, mais contient 17.10^{-6} de carbone [1]. Les échantillons subissent un laminage dans l'azote liquide à un taux de réduction d'épaisseur de 90 %, puis nous suivons la restauration au moyen de mesures de résistivité électrique à 20,3°K. Les valeurs sont rapportées à la résistivité idéale à 294°K.

La figure 1 présente la courbe de restauration de la résistivité électrique, au cours de recuits isochrones de 1 h espacés de 20 en 20 degrés jusqu'à 400°K et de 50 en 50 degrés au-dessus de cette température. Les conditions de recuits sont précisées dans [2]. On observe d'abord une décroissance lente de la résistivité, puis une chute plus marquée vers 200°K, suivie d'une diminution progressive jusqu'à 700°K, enfin entre 750 et 900°K, une remontée assez forte. On peut noter que la recristallisation (dont le début, décelé par rayons X, est indiqué par une flèche sur la figure) ne s'accompagne pas d'une baisse importante de la résistivité.

L'excès total de résistivité introduit dans le fer par écrouissage est très faible par rapport à celui introduit dans d'autres métaux [2]. Pour un taux de réduction d'épaisseur de 90 %, on a une augmentation de résistivité $\Delta\rho_{20,3} = 11,2.10^{-8}\ \Omega.\text{cm}$. Cette valeur est nettement inférieure à celle trouvée pour le nickel par exemple, qui est de $45.10^{-8}\ \Omega.\text{cm}$ pour un même écrouissage. Ceci ne paraît pas être dû à un faible coefficient d'influence des dislocations sur la résistivité; la valeur proposée par Cuddy [3] est en effet comparable à celle des autres métaux. On pourrait également envisager que la magnétorésistance interne [4] de l'échantillon soit très différente à l'état écroui et à l'état recristallisé, ce qui fausserait la différence de résistivité mesurée sans précautions spéciales.

Pour éliminer, au moins partiellement, cet effet de magnétorésistance interne, nous avons mesuré la résistivité électrique à 20,3°K en présence d'un champ magnétique longitudinal. Pour tous les échantillons écrouis ou recristallisés, la résistivité présente un minimum pour un champ d'environ 1000 Oe. La figure 2 montre les courbes de restauration de la

résistivité mesurée avec et sans champ magnétique. Elles sont presque rigoureusement parallèles et la différence de magnétorésistance entre l'état écroui et l'état recristallisé n'est que de $0,19.10^{-8}$ Ω.cm. Cet effet est donc trop petit pour pouvoir expliquer la faible valeur de l'excès de résistivité introduit par écrouissage. On voit de plus que, si les mesures faites à 20,3°K en l'absence de champ se trouvent faussées en valeur absolue, l'écart est sensiblement constant et il ne gêne ni dans l'étude de la restauration, ni dans la comparaison des excès de résistivité des différents stades, avec la quantité de défauts correspondant à ceux-ci.

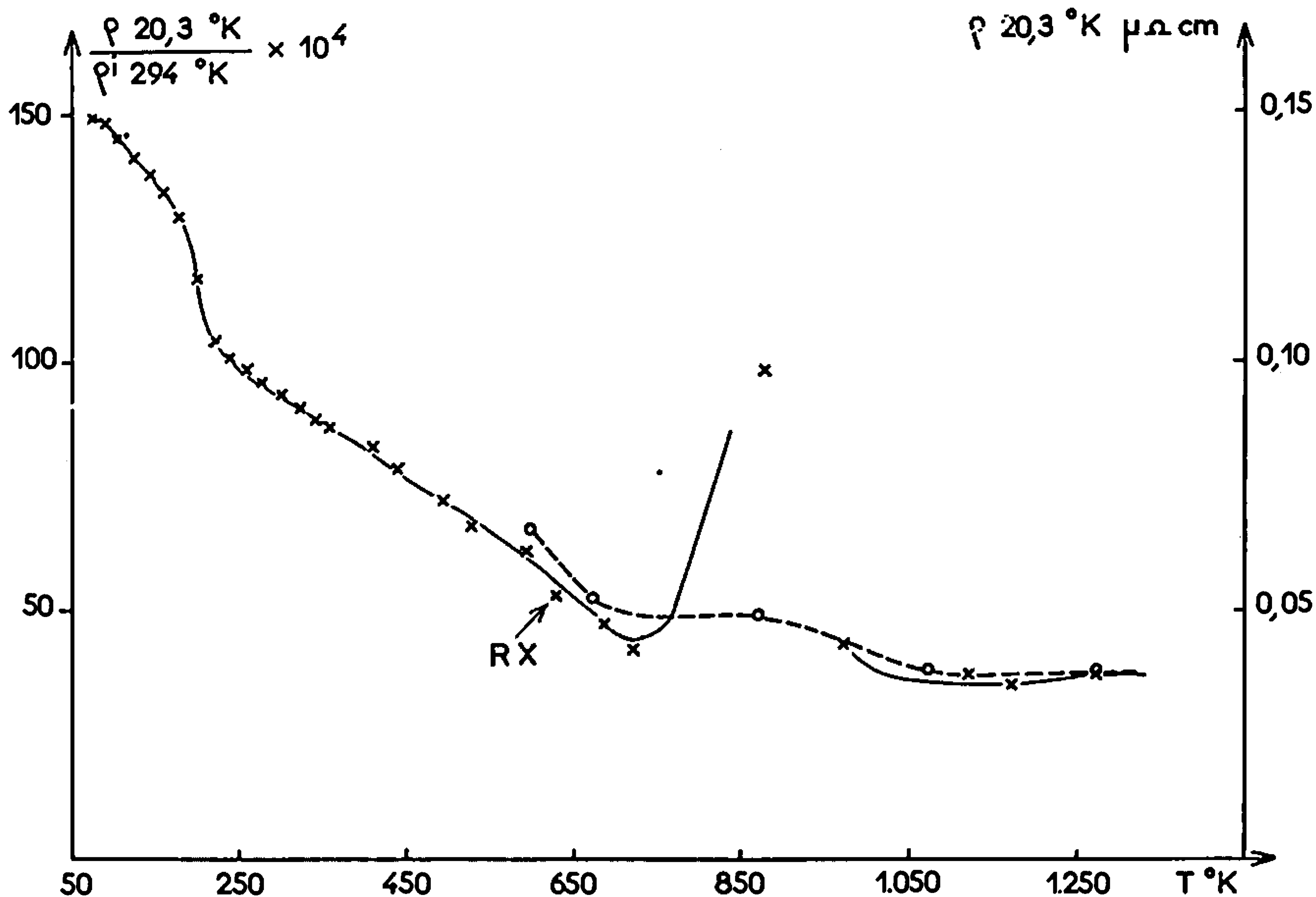


Fig. 1. — Restauration isochrone de la résistivité électrique d'échantillons de fer laminés à 77°K.
La courbe en trait plein correspond à un échantillon recuit sous vide à partir de 600°K.
La courbe en pointillés correspond à un échantillon recuit sous hydrogène à partir de 600°K.

Il paraît donc logique d'admettre que la déformation de 90 % a introduit une faible quantité de dislocations dans le fer. Ceci pourrait être dû à une saturation rapide du nombre de dislocations pour des taux de déformation de l'ordre de 20 %, comme l'ont montré Keh ([5]) par micrographie électronique et Cuddy ([6]) par résistivité.

La remontée au-dessus de 700°C, d'après les expériences complémentaires présentées sur la figure 2, semble due à une pollution par l'huile de silicone, dans laquelle nous avons fait nos recuits entre 373 et 473°K. Les échantillons A et B ont subi des recuits identiques, l'échantillon A étant maintenu 1 h dans l'huile de silicone à 473°K après chacun des recuits sous vide aux températures supérieures. Les courbes B remontent

beaucoup moins que les courbes A et toutes les courbes passent par un maximum vers 970°K, ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'une pollution due à l'huile de silicone, par une impureté qui s'élimine sous vide vers 970°K. Cette impureté est éliminée sous atmosphère d'hydrogène dès 700°K (courbe pointillée de la figure 1).

Examinons maintenant la restauration de la résistivité aux basses températures. Les mesures de dureté ne présentent une diminution sen-

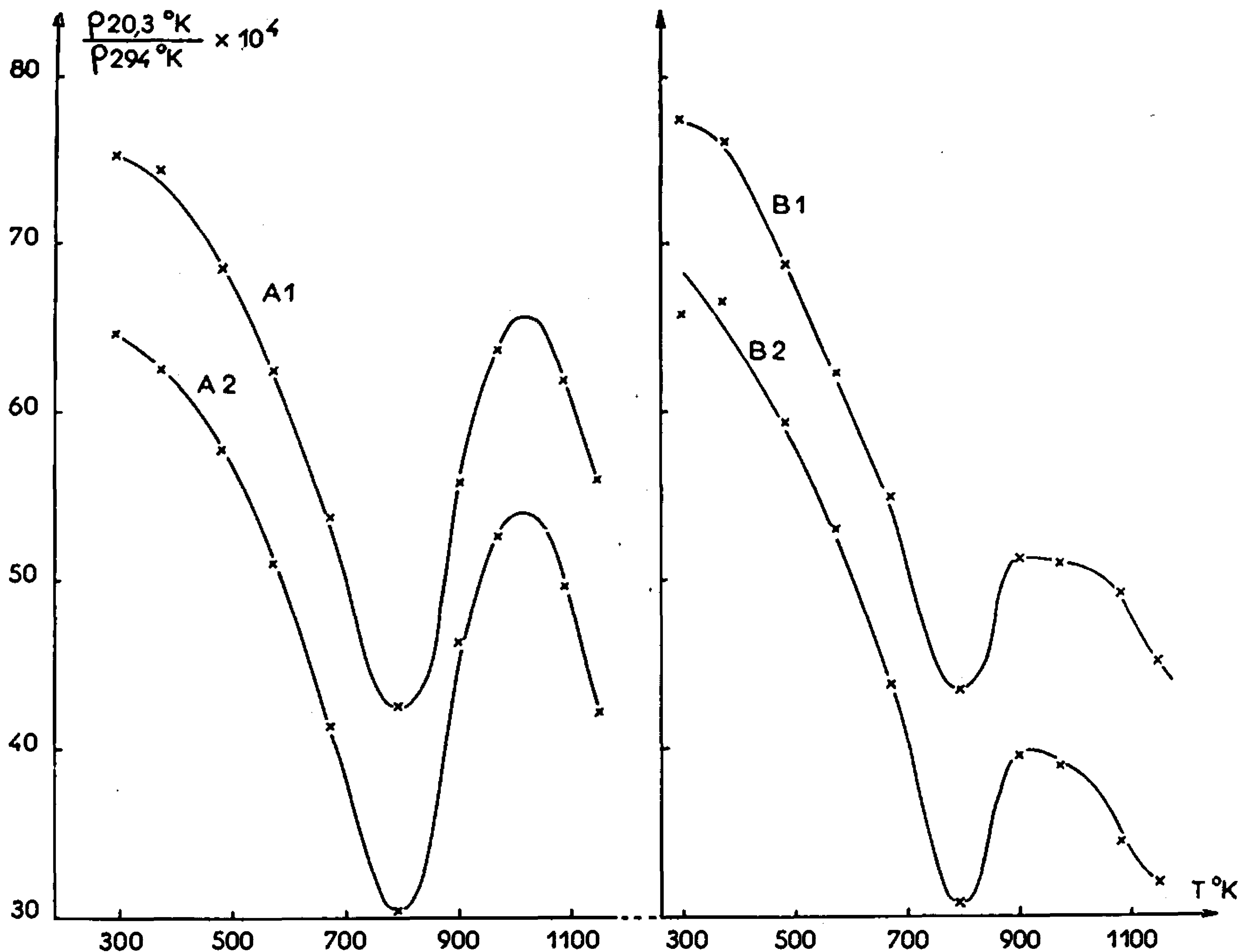


Fig. 2. — Restauration isochrone d'échantillons de fer laminés de 90 % à la température ambiante.
Courbes 1 : Mesures sans champ;
» 2 : Mesures avec un champ longitudinal de 1000 Oe.

sible qu'au moment de la recristallisation, et la variation de résistivité observée avant celle-ci ne peut donc être attribuée à une élimination de dislocations.

Nous avons fait une étude cinétique de la restauration qui correspond au stade de 200°K. L'examen détaillé de la courbe de restauration isochrone montrant un sous-stade vers 170°K ([2]), nous avons essayé d'avoir un phénomène pur en faisant précéder nos recuits isothermes d'un recuit préliminaire de 1 h à 170°K. L'analyse des courbes de restauration isotherme montre que, pour notre taux d'écrouissage, il n'est pas possible de mettre en évidence une cinétique de la forme $\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp(-At^m)$ ou de la forme $d\Delta\rho/dt = -B\Delta\rho^\gamma$.

Nous avons aussi déterminé les énergies d'activation par deux méthodes différentes : la méthode du changement de pente, dont la moyenne des valeurs est de $0,5 \pm 0,1$ eV, et la comparaison des deux isothermes qui donne pour les derniers 65 % du stade, une valeur constante de $0,55 \pm 0,05$ eV. Compte tenu de ces deux déterminations et des incertitudes sur celles-ci, on peut adopter comme valeur moyenne de l'énergie d'activation : $E = 0,53 \pm 0,05$ eV.

Le stade de restauration mis en évidence vers 200°K ne paraît donc pas être un phénomène pur, car il présente une cinétique de restauration complexe. Il faut remarquer cependant que ce stade de restauration se trouve dans le même domaine de températures que le stade II *b* trouvé après irradiation par les neutrons, qui a une énergie d'activation de 0,5 eV (7). Il est donc raisonnable d'attribuer cette restauration à l'élimination de défauts ponctuels.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) PH. ALBERT, *L'analyse du fer de haute pureté* [*Colloque international sur le fer de très haute pureté. Propriétés physiques et chimiques*, Session I (C.N.R.S., Paris, septembre 1966), à paraître dans les *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*].

(2) P. MERKLEN et O. DIMITROV, *Restauration de la résistivité électrique du fer de haute pureté après laminage à 77°K* [*Colloque international sur le fer de très haute pureté*. Session V (C.N.R.S., Paris, septembre 1966), à paraître dans les *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*.]

(3) L. J. CUDDY, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 855.

(4) L. BERGER et D. RIVER, *Helv. Phys. Acta*, 35, 1962, p. 715.

(5) A. S. KEH, *Direct observation of imperfections in crystals*, Interscience, 1962, p. 213.

(6) L. J. CUDDY, à paraître dans *Acta Met.* (1967).

(7) C. MINIER-CASSAYRE, *Thèse*, Grenoble, 1965.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Résultats de calculs théoriques de la structure et du spectre de l'aniline.* Note (*) de M. CLAUDE DECORET, présentée par M. Louis de Broglie.

Un calcul des énergies de transition de l'aniline a été réalisé dans les approximations SCF-LCAO-MO-Cl (méthode Pariser et Parr). L'ajustement au spectre d'absorption ultraviolet observé en phase vapeur se fait par la variation du potentiel d'ionisation et de l'intégrale de répulsion monocentrique de l'azote.

INTRODUCTION. — En utilisant la méthode de Pariser et Parr ([1]), nous avons calculé la structure électronique et le spectre de l'aniline.

L'aniline a été très souvent étudiée ces dernières années et l'on trouve une bonne bibliographie dans l'article de Kwiatowski ([2]). Les différents auteurs utilisent la méthode de Pariser et Parr et Pople ([3]) mais diffèrent dans la manière d'ajuster les valeurs calculées des énergies de transition aux valeurs expérimentales (interaction de configuration complète ou non) [Fischer-Hjalmars ([4])], c'est-à-dire comprenant un plus ou moins grand nombre de transitions monoexcitées; introduction d'une autocohérence entre les intégrales de résonance de cœur β^c_{pq}, et les ordres de liaison [Nishimoto ([5])], introduction de l'effet inductif du substituant en affectant un paramètre inductif sur le carbone lié au substituant [Kwiatowski ([2])].

Cependant, ce qui nous paraît le plus remarquable est la diversité du choix des valeurs du potentiel d'ionisation de l'azote dans ce composé aminé et de son intégrale de répulsion γ_{NN}, considérée par tous les auteurs comme étant une valeur sûre [sauf peut-être par Kwiatowski ([2]) qui, faisant varier γ_{NN}, remarque le peu d'influence qui en résulte sur le spectre]. Considérant que ces valeurs interviennent presque exclusivement dans l'évaluation des éléments diagonaux de l'hamiltonien de Fock [comme le remarque d'ailleurs Kwiatowski ([2])] mais que ceci intervient après d'une part l'approximation de Goeppert-Mayer et Sklar ([6]) et d'autre part la négligence des intégrales de pénétration, nous avons essayé différents choix de valeurs de potentiel d'ionisation et d'intégrales de répulsion de l'azote, considérés dès lors comme des paramètres pris cependant dans des limites raisonables. Sans entrer dans le détail des déterminations semi-théoriques, nous remarquons que les valeurs dans la littérature s'échelonnent de 22 à 27 eV pour le potentiel d'ionisation et de 12,27 à 16,75 eV pour l'intégrale de répulsion de l'azote.

CHOIX DES PARAMÈTRES. — Les orbitales moléculaires de base choisies pour le calcul autocohérent, ont été déterminées par la méthode de Huckel d'après les paramètres de Baba ([7]), un essai avec les paramètres usuels [tables de Streitwieser ([8])] donne des résultats très peu différents.

Les β^c_{pq} sont considérés comme des paramètres purement empiriques dans cette méthode. Nous avons pris des valeurs usuelles compte

tenu de la géométrie : $r_{CN} = 1,38$ Å, $\beta_{CN} = -2,45$ eV; $r_{CC} = 1,39$ Å, $\beta_{CC} = -2,39$ eV.

Potentiel d'ionisation. — Pour l'azote aminé nous avons pris les valeurs suivantes : 25,2, 25,4, 25,6 et 25,8. La valeur 25,8 nous donne le meilleur accord avec le spectre de l'aniline en phase vapeur [Kimura ([10])]. Pour toutes ces valeurs du potentiel d'ionisation, nous avons essayé trois valeurs de l'affinité électronique : 8,9, 9,1 et 9,3. Notre choix final de paramètres a été le suivant pour l'accord avec le spectre d'absorption ultraviolette en phase vapeur :

$$I_N = 25,8 \text{ eV}; \quad A_N = 9,1 \text{ eV}; \quad \gamma_{NN} = I_N - A_N = 16,7 \text{ eV};$$
$$I_C = 11,16 \text{ eV}; \quad A_C = 0,03 \text{ eV}; \quad \gamma_{CC} = 11,13 \text{ eV}.$$

Les intégrales bicentriques ont été calculées dans l'approximation de Mataga ([9]).

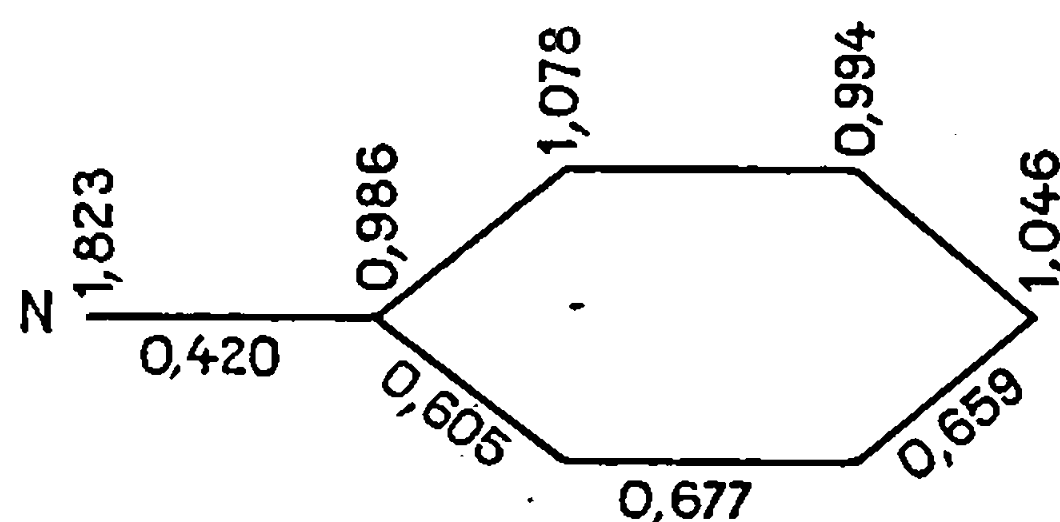
Résultats et discussion. — 1. *Spectre.* — Énergies de transition (et forces d'oscillation) de l'aniline, calculées et observées en phase vapeur, changement de distribution électronique π sur N :

Tableau I.

Symétrie.	Calc. par nous $\Delta E(f)$.	Obs. $\Delta E(f)$.	ΔQ_N.
(B_1)	4,4000 eV (0,062)	4,40 eV (0,028)	—0,232
(A_1)	5,3806 » (0,40)	5,39 » (0,140)	—0,324
(B_1)	6,4031 » (0,45)	6,40 » (0,510)	—0,231
(A_1)	6,667 » (0,87)	6,68 » (0,570)	—0,083
(A_1)	7,6475 » (0,0074)	-	—0,304
(B_1)	7,6559 » (0,559)	7,87 » (0,68)	——0,191
(A_1)	8,0276 » (0,108)	-	—0,168

Les résultats sont en bon accord avec l'expérience. La plupart des auteurs ont comparé leurs résultats avec le spectre expérimental en solution. Mais les spectres étudiés dépendent du solvant [Dyall ([11])] et très probablement des liaisons hydrogène entre solvant et soluté. On peut naturellement trouver des accords avec les spectres expérimentaux en modifiant le potentiel d'ionisation de l'azote. Une étude de cette question est en cours.

2. *Densité de charge et ordre de liaison.* — A l'état fondamental :



On remarque sur ce graphique qu'en accord avec l'expérience, la position ortho- est plus chargée que la position para- ce qui est confirmé par l'action des réactifs électrophiles. Bloor ([12]), et plus récemment Lauterbur ont

proposé sur la base des résultats N.M.R. les densités de charge suivantes que nous donnons pour comparaison : para, 1,0594 et 1,062; méta, 0,989; ortho, 1,071. Nos résultats sont en bon accord avec ces prédictions.

Ordre de liaison. — Les relations avec l'expérience sont généralement qualitatives; on remarque simplement que les ordres de liaison autour du carbone substitué sont faibles par rapport au benzène (0,666) indiquant une augmentation de la longueur de liaison et une diminution du caractère conjugué.

Cependant Nishimoto [5] sur la base d'une relation linéaire entre l'ordre de liaison et la distance (et en recalculant la géométrie à chaque itération du processus S.C.F.) obtient une géométrie finale qui pourrait être en bon accord avec l'expérience si celle-ci était plus précise. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Nishimoto.

3. *Potentiel d'ionisation moléculaire.* — Il est calculé d'après la formule

$$I(a) = -\varepsilon_1(a) - [-\varepsilon_3(b) - I(b)],$$

ε sont les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'aniline (a) et du benzène (b).

$I(b)$ est le potentiel d'ionisation expérimental du benzène.

La valeur ainsi trouvée est 7,63 eV alors que l'expérience donne 7,69 eV.

Conclusion. — Nos résultats sont en bon accord avec l'expérience, mais il est encore trop tôt pour généraliser notre façon de procéder. Nous constatons que dans l'intervalle que nous avons pris pour les potentiels d'ionisation l'image du spectre des énergies de transition n'est pas déformée, mais simplement déplacée. L'ajustement était donc facile, il ne semble pas en être de même pour d'autres cas que nous étudions.

Les calculs ont été effectués grâce à un programme réalisé par Bloor et Gilson [12] et obtenus par l'intermédiaire du *Quantum Chemistry Program Exchange*, Université d'Indiana Bloomington, Indiana. (Programme n° 71.)

Les calculs ont été réalisés sur « I.B.M. 7044 ».

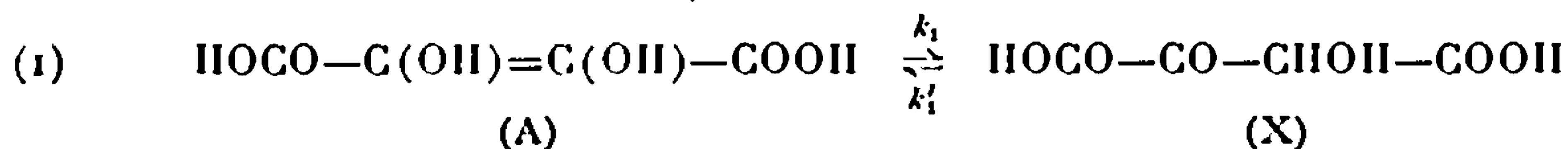
(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(2) *Acta Physica Polonica*, 29, n° 4, 1966, p. 477.
(3) *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(4) *Arkiv Fysik*, 21, 1962, p. 123-143.
(5) *Theoretica Chimica Acta*, 4, n° 2, 1966, p. 155.
(6) *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 645.
(7) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 76.
(8) *Molecular Orbital Theory for organic chemists*, John Wiley and Sons, Inc. New York-London, 1962, p. 135.
(9) *Z. Physik Chem.*, N. F., 13, 1957, p. 140.
(10) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 1336.
(11) *Spectrochimica Acta*, 22, 1966, p. 483.
(12) *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 121.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Section de Recherches de Mécanique ondulatoire appliquée
43, *boulevard de l'hypodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action des dérivés du type* R—NH—NH_2 *sur l'acide dihydroxyfumarique.* Note (*) de Mme **Danièle Fleury** et M. **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente, on a mis en évidence l'intervention de la tautomérie :



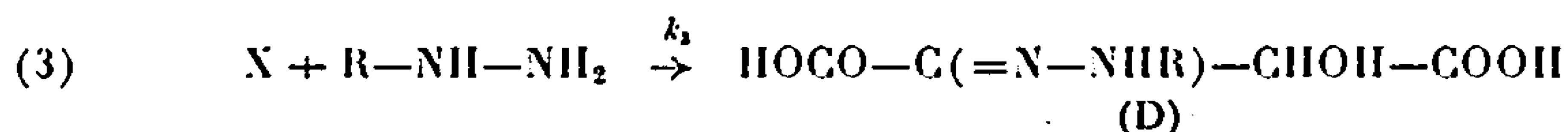
$$(1)\qquad \underset{(A)}{HOCO{-}C(OH){=}C(OH){-}COOH} \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(X)}{HOCO{-}CO{-}CHOH{-}COOH}$$

dans la décarboxylation de l'acide dihydroxyfumarique, suivant :



$$(2)\qquad X \overset{k_2}{\rightarrow} C_3 + CO_2$$

En présence de dérivés du type R—NH—NH_2, la réaction (2) est remplacée par la réaction plus rapide :



$$(3)\qquad X + R{-}NH{-}NH_2 \overset{k_3}{\rightarrow} \underset{(D)}{HOCO{-}C({=}N{-}NHR){-}CHOH{-}COOH}$$

Avant d'entreprendre l'étude cinétique de la réaction [(1) + (3)], on envisagera l'action des dérivés R—NH—NH_2 sur l'acide oxalacétique HOCO—CO—CH_2—COOH (B) dont les dérivés caractéristiques doivent être comparables à D.

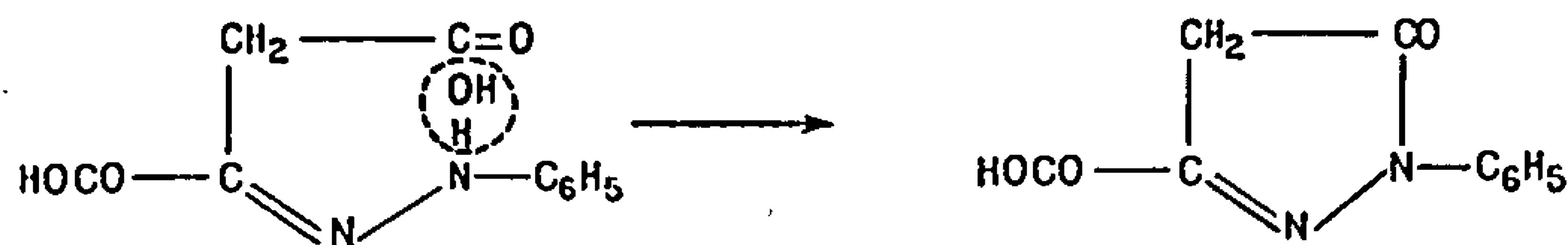
Action des dérivés du type R—NH—NH_2 sur l'acide oxalacétique. — *Action de la phénylhydrazine.* — A partir d'une solution 0,04 M en B, $q = 5$ (⁵) on a isolé :

— à pH 3,50 un sel de phénylhydrazonium :



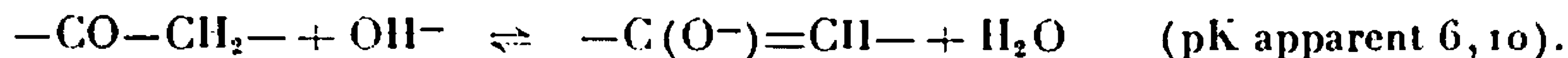
$$(I)\qquad HOCO{-}CH_2{-}C({=}N{-}NH{-}C_6H_5){-}COOH,\ NH_2{-}NH{-}C_6H_5;$$

— à pH 1,0 le produit isolé (formule brute : $C_{10}H_8N_2O_3$) est la pyrazoline 5-one (¹) :



Cette cyclisation a été suivie sur des solutions 10^{-3} M dans HCl 0,1 N à 40°C : par polargraphie : disparition de la vague initiale, $E_{1/2}$: — 0,55 V, 4 $\mathcal{F}$, au profit d'une vague plus négative de $E_{1/2}$: — 1,02 V.

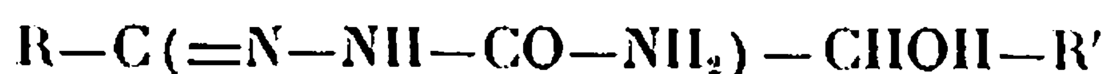
On trouve que la réaction est d'ordre 1 par rapport à la phénylhydrazone initiale : $k = 4{,}3.10^{-2}\ mn^{-1}$ à 40°C. La pyrazoline-5 one isolée donne, en solution aqueuse, une réaction du type



$$-CO{-}CH_2{-} + OH^- \rightleftharpoons -C(O^-){=}CH{-} + H_2O \qquad (\text{pK apparent } 6{,}10).$$

Action de la semicarbazide. — A partir d'une solution 0,2 M en HOCO—CH_2—CO—COOH, $q = 5$, pH 3,5 on isole la semicarbazone $C_5H_7O_5N_3$.

Contrairement aux semicarbazones des acyloïnes :



$$R-C(=N-NH-CO-NH_2)-CHOH-R'$$

et des cétones simples ([2]) la semicarbazone de l'acide oxalacétique n'est pas scindée en ses constituants quand on la dissout dans une solution de HCl 0,1 N. Aussi à pH 1,0 sa vague fait-elle encore $2\mathcal{F}$.

ACTION DES DÉRIVÉS DU TYPE $R-NH-NH_2$ SUR $HOCO-\underset{OH}{C}=\underset{OH}{C}-COOH$.

— *Solutions diluées de* pH $\leq 0,5$, $q > 5$. — La réaction peut être suivie par spectrophotométrie ultraviolette : si x désigne la proportion de A transformée, dx/dt est suivi à 292 mμ; si z désigne la proportion de $R'-C(=N-NH-R)-COOH$ apparue, dz/dt sera suivi, soit à 340 mμ (phénylhydrazone), soit à 255 mμ (semicarbazone).

Les phénylhydrazone et semicarbazone engendrées ne peuvent être celles de l'acide hydroxypyruvique ($R' = -CH_2OH$), ce qui impliquerait le départ de 1 mole de CO_2 par mole de A (trouvé 0,2 mole provenant d'une décarboxylation partielle de A en $CHOH-CHO$). La présence de $R-NH-NH_2$ inhibe donc la décarboxylation de A.

Si y désigne la concentration de $HOCO-CO-CHOH-COOH$ apparu ($y = x - z$) on constate que $y = f(t)$ passe par un maximum dont les coordonnées dépendent de q. La figure représente les variations de $(1 - x)$, y et z en $f(t)$, pour une solution 10^{-3} M en A, $q = 20$ en $C_6H_5-NH-NH_2$, dans HCl N/2 à 25°C.

Considérons les équations de réaction (1) et (3). La constante k_3 peut être déterminée, au préalable, par action d'un excès de $R-NH-NH_2$ sur X ([3]). On trouve que la vitesse de formation de D est de la forme

$$V = k_3 . [X],$$

où k_3 est la constante apparente de la réaction d'ordre 1, $[R-NH-NH_2]$ étant considéré comme constant au cours de la réaction. Avec une solution A 10^{-3} M, dans HCl 0,5 N, $q = 50$ on a trouvé, à 25°C, $k_3 = 0,075\ mn^{-1}$.

D'autre part, la mesure à 292 mμ de $-(d[A]/dt)$ montre que k_2 est inchangé en présence ou non de $R-NH-NH_2$; on retrouve les valeurs déjà indiquées ([3]) :

$$k'_1 = 0, \qquad k_1 = 0,035\ mn^{-1} \quad \text{à pH } 0,5 \text{ et à } 25°C.$$

La réaction dans le sens $\overset{(1')}{\leftarrow}$ peut donc être négligée et les réactions (1) et (2) peuvent être considérées comme deux RÉACTIONS SUCCESSIVES D'ORDRE 1.

Remarque. — Par un traitement mathématique approprié on peut retrouver k_1 à partir de l'ordonnée Y_m du maximum de la courbe $y = f(t)$ (*figure*).

Solutions diluées de pH $> 1,80$. — Si on laisse évoluer une solution 10^{-3} M de A, $q = 5$ en $NH_2-NH-CO-NH_2$, à pH 2,2, à 25°C, on peut calculer x

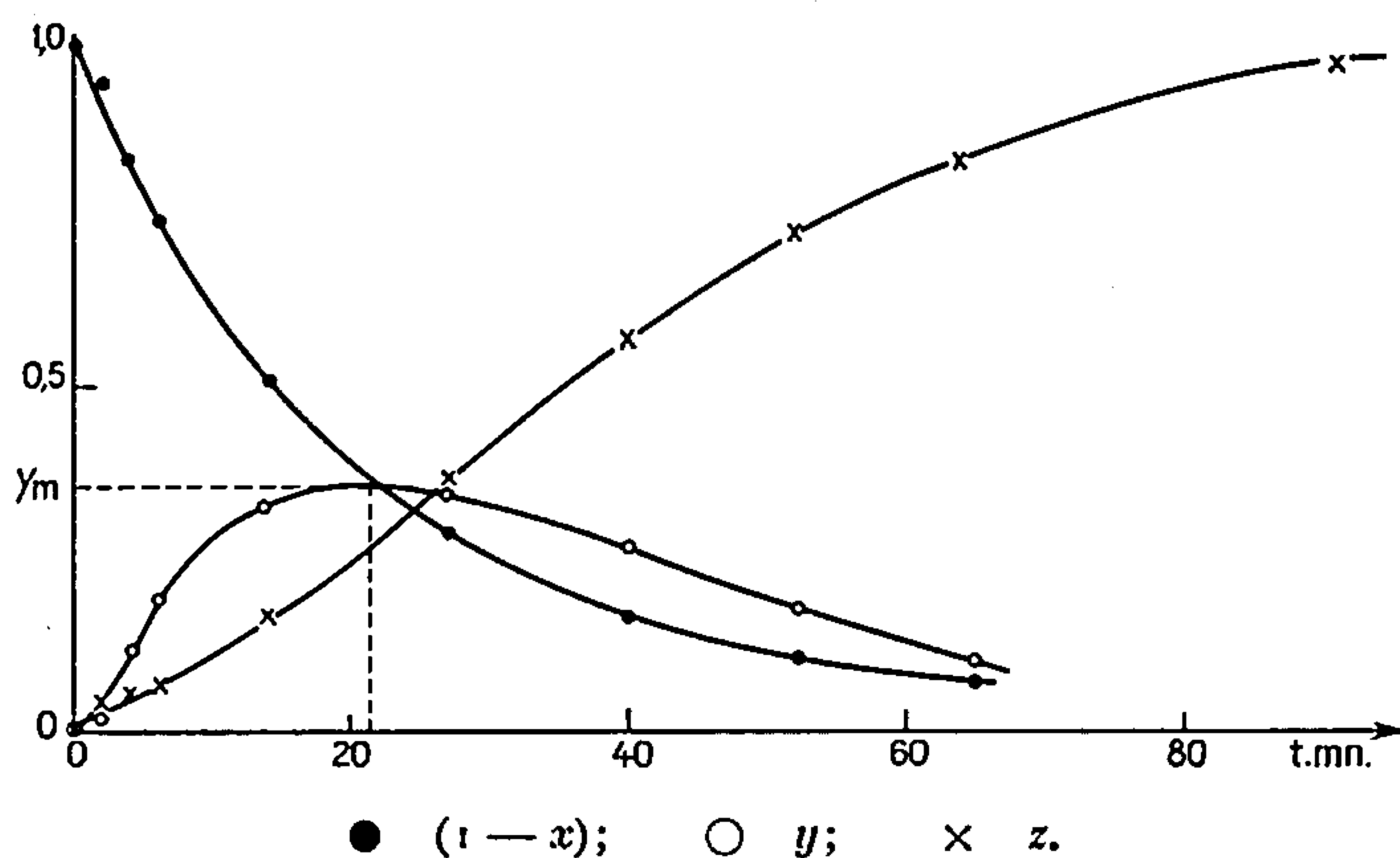
et z à partir, d'une part de la diminution de ε_{292} mμ, d'autre part de l'augmentation de ε_{255} mμ. On constate que y est constamment nul. L'acide oxaloglycolique est donc un intermédiaire réactif auquel on peut appliquer le PRINCIPE DE L'ÉTAT STATIONNAIRE. Si les réactions de réaction sont toujours (1) et (3), la vitesse est de la forme

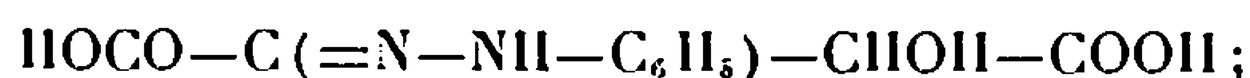
$$V = -\frac{d}{dt}[A] = k_3.[X].[R-NH-NH_2],$$

avec

$$[X] = \frac{k_1.[A]}{k'_1 + k_3.[R-NH-NH_2]}, \qquad V = \frac{k_3.k_1.[A].[R-NH-NH_2]}{k'_1 + k_3.[R-NH-NH_2]}.$$

Les valeurs de k_1 et k'_1 ont été déterminées précédemment ([3]) à pH 2,2 : $k_1 = 0{,}026\ \text{mn}^{-1}$ et $k'_1 = 0{,}0067\ \text{mn}^{-1}$. On peut encore calculer k_3 en fai-





sant réagir $R-NH-NH_2$ sur X. Pour une solution $q = 5$, pH 2,2 et à 25°C, on trouve $k_3 \simeq 0{,}7\ \text{mn}^{-1}$.

Puisque k_3 est $\gg k'_1$ la réaction (3) est rapide par rapport à l'étape (1), déterminante dans la cinétique :

$$V = k_1.[A],$$

k_1 peut être mesuré indifféremment à partir de :

— $\Delta\varepsilon$ 295 mμ, longueur d'onde d'absorption de A, après correction de l'absorption de HOCO—C(=N—NH—R)—CHOH—COOH;

$\Delta\varepsilon$ 335 mμ, longueur d'onde d'absorption de

$$HOCO-C(=N-NH-C_6H_5)-CHOH-COOH;$$

$\Delta\varepsilon$ 255 mμ si la semicarbazide remplace la phénylhydrazine après correction de l'absorption de A.

Ces trois méthodes fournissent des valeurs de k_1 identiques. Les valeurs obtenues pour k_1 entre pH 1,9 et 3,5 sont rassemblées ci-dessous :

pH	1,90	2,00	2,10	2,25	3,00	3,20	3,40
log k_1	—1,34	—1,38	—1,43	—1,52	—1,85	—2,00	—2,15

En comparant ces valeurs avec celles données précédemment dans l'étude de la décarboxylation ([3]), on peut remarquer qu'à pH ≥ 3, les valeurs de k_1 fournies par les deux méthodes coïncident et qu'à pH ≤ 3 les valeurs calculées dans ce travail se rangent en ligne droite. Elles sont donc préférables à celles obtenues lors de l'étude cinétique de la décarboxylation. (Ce résultat n'a rien d'étonnant, l'approximation $k_1 y = 0$ n'étant plus valable au-dessous de pH 3,0.)

Il est remarquable que, en présence de R—NH—NH_2, la quantité de CO_2 apparue est toujours minime, même vers pH 2,50 où k_2 est élevé. On peut admettre que les dérivés du type D se cyclisent en pyrazoline-5 one ([4]). En faveur de cette cyclisation, on notera le $E_{1/2}$ négatif de la vague de la semicarbazone de l'acide oxaloglycolique, comparativement à celle de l'acide hydroxypyruvique : à pH 2,50, $E_{1/2} = -0,92$ V au lieu de $E_{1/2} = -0,70$ V.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

([1]) R. Wiley et P. Wiley, *Pyrazolones and pyrazolidones and derivatives*, Interscience Publishers, 1964.

([2]) P. Souchay et M. Graizon, *Chimie analytique*, 1954, p. 85.

([3]) P. Souchay, D. Fleury et M. B. Fleury, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2130.

([4]) M. B. Fleury, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1966, p. 522.

([5]) On désigne par q le rapport [R—NH—NH_2]/[R'—CO—COOH].

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie P.C.B. IV, 9, quai Saint-Bernard,* bâtiment F, *Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Oxydation d'échantillons pulvérulents de monocarbure de zirconium entre 450 et 700°C et sous des pressions d'oxygène comprises entre* 10^{-3} *et* 100 torr. Note (*) de MM. **Louis-Claude Dufour**, **Jacques Simon** et **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

Entre 450 et 700°C et sous une pression d'oxygène variant de 10^{-3} à 100 torr, la marche en fonction du temps de l'oxydation du monocarbure de zirconium est représentée par des courbes de formes différentes correspondant respectivement à l'élimination instantanée, lente et infiniment lente du carbone. Dans le premier cas (pressions les plus élevées) les courbes sont dans les premiers instants de type parabolique (E = 46 kcal.mole^{-1}) puis deviennent de type linéaire (E = 37 kcal.mole^{-1}) Dans le troisième cas elles sont uniquement du type linéaire (E = 45 kcal.mole^{-1}). Le deuxième cas est un cas de transition. La zircone obtenue est toujours cubique.

L'oxydation du monocarbure de zirconium sous faible pression d'oxygène s'effectue avec une vitesse appréciable à une température relativement faible (400°C) lorsqu'il est finement divisé; le mécanisme de cette oxydation est compliqué par la difficulté d'élimination du carbone; celle-ci suppose que ce dernier soit transformé en oxyde volatil; sinon, le carbone libéré demeure dans le solide.

Les études cinétiques de cette réaction, aux températures moyennes, sont peu nombreuses [(1), (2), (3)]; elles mettent en relief la complexité de son mécanisme aux pressions supérieures à 1 torr, et aboutissent à des interprétations différentes de la nature du processus régulateur et des valeurs de l'énergie d'activation; aucune recherche systématique ne paraît avoir été effectuée pour les pressions inférieures à 10^{-1} torr.

Nous nous proposons, dans cette Note, de donner les résultats que nous avons précisément obtenus dans ce domaine, et de les comparer avec ceux des études effectuées à plus haute pression.

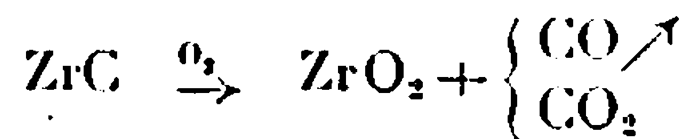
Les échantillons de monocarbure de zirconium utilisés ont une pureté de 99 %. La taille moyenne des particules est de 5 μ; la porosité intragranulaire calculée à partir de la surface spécifique ($\sigma \sim 0,27 m^2.g^{-1}$) est négligeable.

Les expériences ont été faites au moyen d'une méthode thermopondérale à partir d'échantillons de faible masse (15 mg) uniformément étalés sur un plateau de quartz de 4 cm^2 de surface. Entre 450 et 950°C, la poudre ne subit aucun frittage dans ces conditions ni aucune perte de poids au bout de 15 h sous une pression résiduelle de 10^{-5} torr.

Nous avons vérifié que l'écoulement intergranulaire des gaz impliqués dans la réaction et l'évacuation thermique influent peu sur la vitesse qui reste la même, en pourcentage de la phase initiale transformée avec des échantillons de masses comprises entre 10 et 100 mg, recouvrant la même surface du plateau (expériences réalisées à 500°C sous $P_{O_2} = 10^{-2}$ torr).

Résultats. — 1° Suivant les conditions expérimentales, on observe trois types principaux de courbes liant le degré d'avancement au temps

(*fig.* 1). Le type I correspond à une élimination rapide du carbone conformément au bilan global :



$$ZrC \xrightarrow{O_2} ZrO_2 + \begin{cases} CO \nearrow \\ CO_2 \end{cases}$$

Les proportions du mélange CO-CO_2 varient avec la pression et la température.

Dans le type II, l'élimination du carbone n'est plus instantanée; la courbe passe par un maximum, mais le bilan pondéral, à la fin de la réaction, est le même que celui du type I.

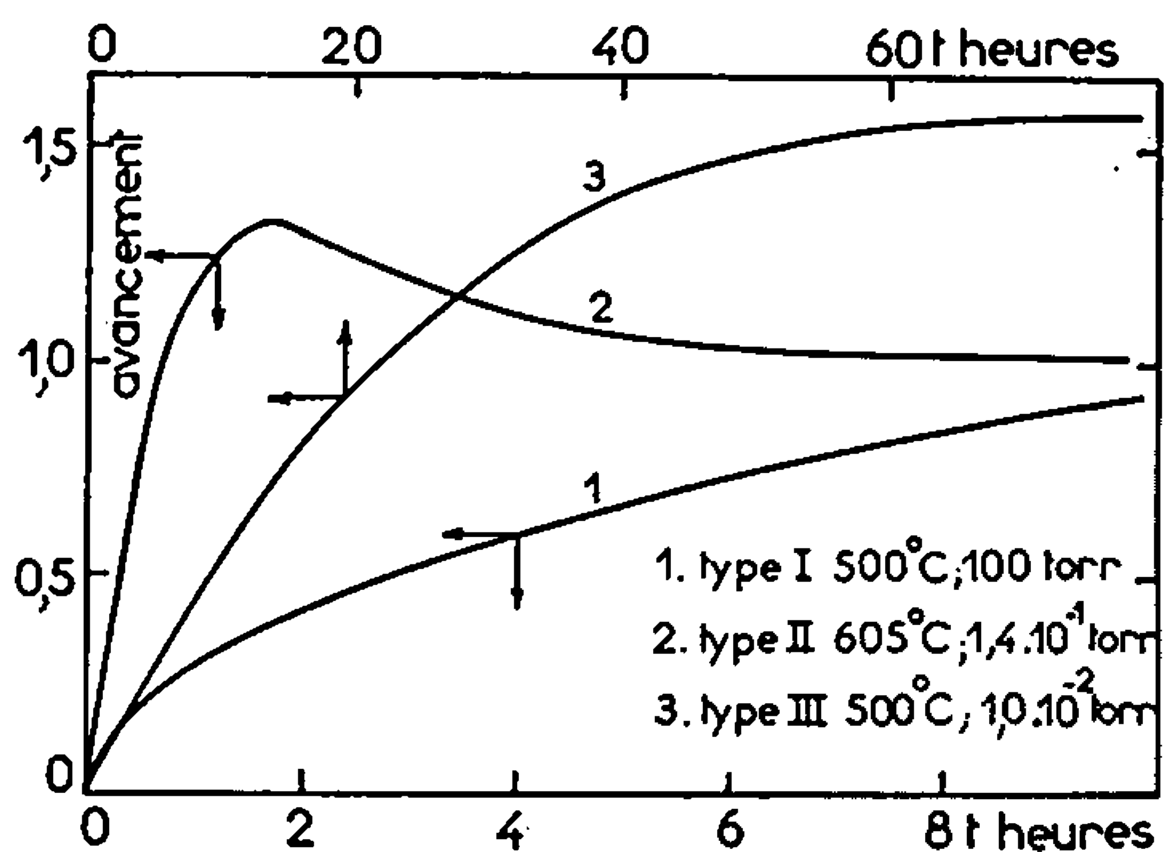


Fig. 1.

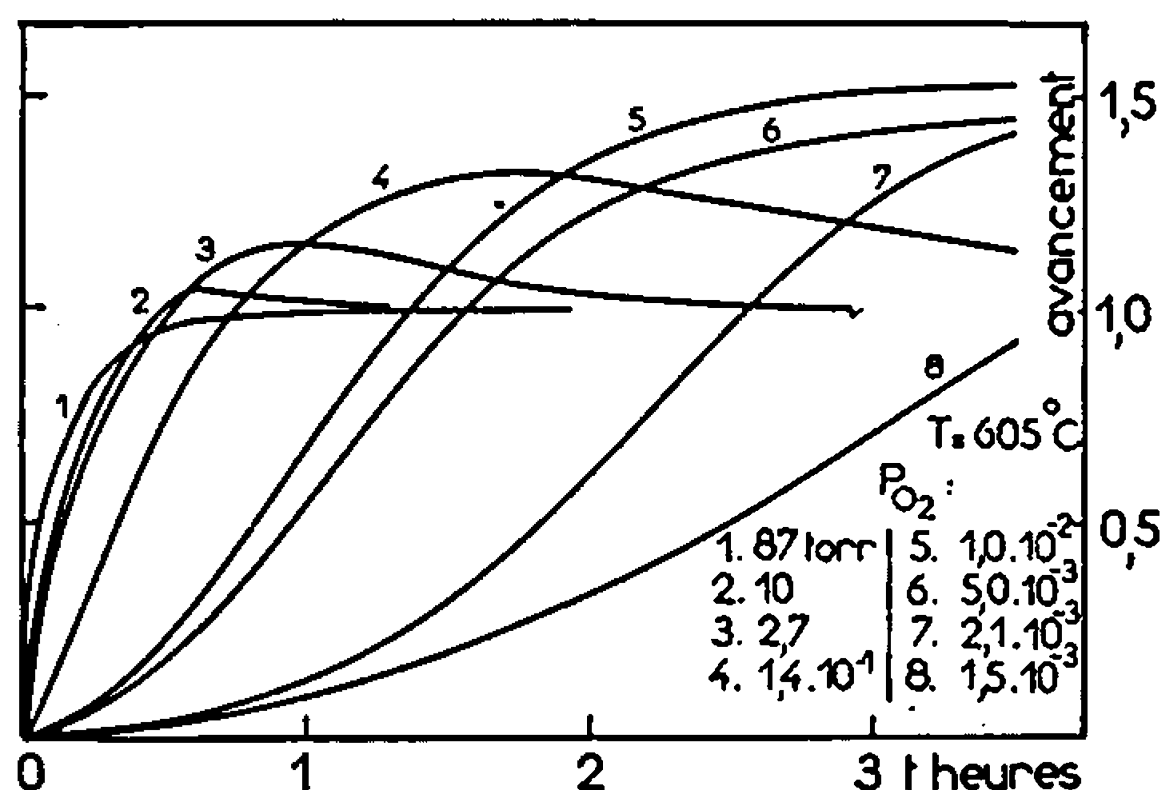


Fig. 2.

Le type III est relatif à la réaction globale :



$$ZrC \xrightarrow{O_2} Zr(O_2, C) \text{ ou } ZrO_2 + C_{\text{libre}}.$$

L'oxydation du carbone est alors infiniment lente; si l'on choisit pour degré d'avancement unitaire, celui qui correspond à la fin de la réaction de type I, le degré d'avancement de la réaction de type III varie de 0 à 1,60.

Lorsqu'on fait varier la pression de 10^{-3} à 100 torr (à température constante) ou la température (pour les pressions inférieures à 1 torr environ), on obtient les trois types de courbes décrits plus haut; en outre, si la pression est inférieure à 10^{-1} torr environ et la température supérieure à 550°C, on peut mettre en évidence, au début de la réaction, une période d'induction à vitesse croissante (*fig.* 2).

2° Le produit final de la réaction dans les cas I et II est la zircone blanche cubique, bien que l'on décèle des traces de zircone monoclinique (*fig.* 3 *a* et *f*); cette forme cubique ne peut exister, à cette température, que stabilisée par des atomes de carbone en insertion; portée à 900°C sous oxygène, elle se transforme en la variété monoclinique (*fig.* 3 *b* et *c*).

Dans le cas où la réaction s'effectue selon une courbe de type III, on obtient un produit noir très mal cristallisé (le spectre de diffraction X

peut cependant être attribué à la zircone cubique qui n'est révélée qu'en fin de réaction) (*fig.* 3 *d* et *e*). Remarquons enfin que nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'existence d'une phase intermédiaire considérée par certains auteurs comme un oxycarbure ZrO_xC_y ([4]).

3° Nous avons effectué une étude cinétique dans les seuls cas extrêmes où l'élimination du carbone se produit, soit à vitesse très grande, soit à vitesse infiniment faible en nous bornant à rechercher l'influence de la température. Aux plus hautes pressions (100 torr) nos résultats rejoignent ceux de R. W. Bartlett et coll. ([3]). L'oxydation s'effectue selon une courbe de type I; elle suit initialement une loi de type parabolique transformée

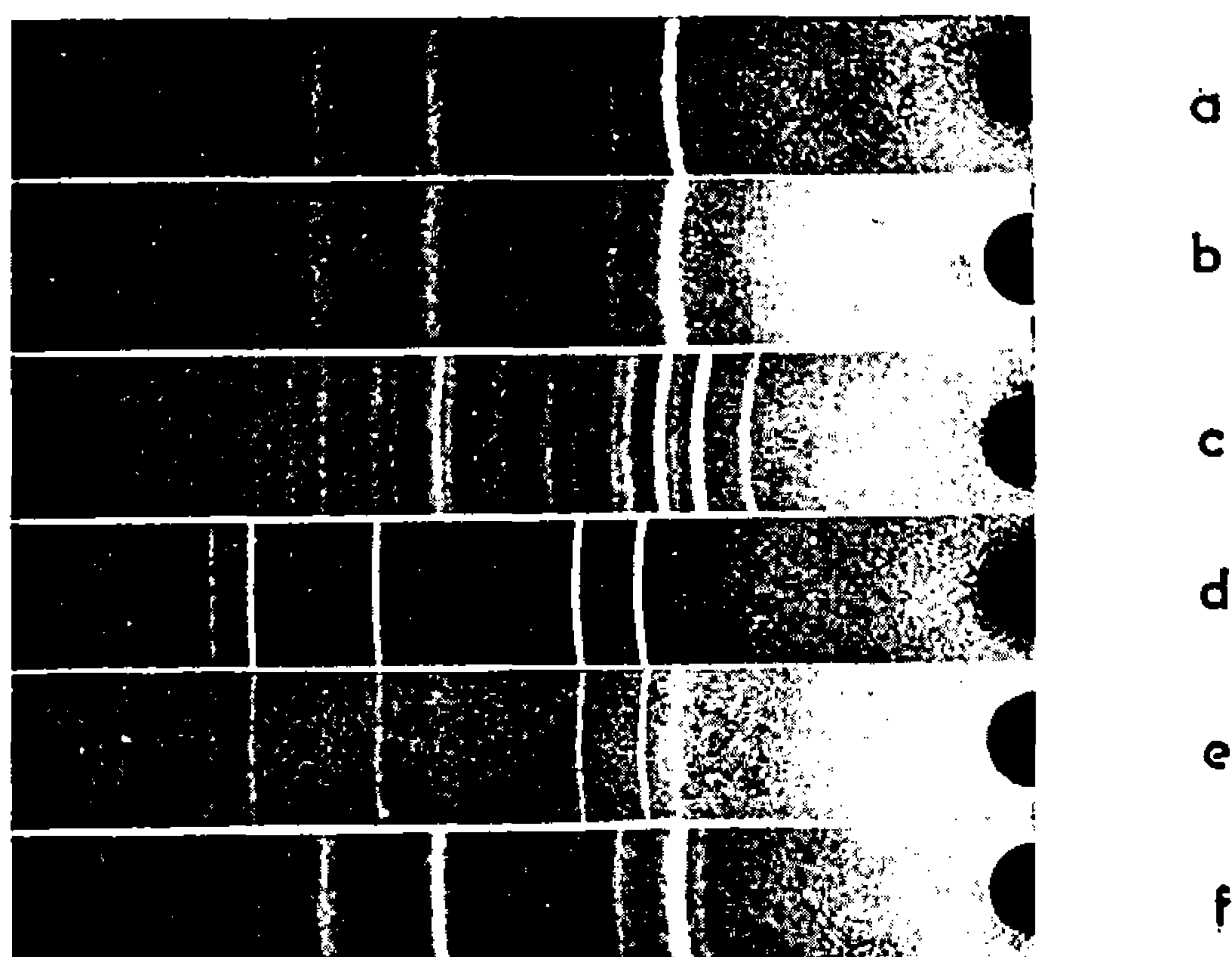


Fig. 3.

(*a*) t = 620° C; P_{O_2} = 100 torr; 17 h de réaction.
Avancement = 1,0; ZrO_2 cubique + traces de ZrO_2 monoclinique.
(*b*) t = 600°C; P_{O_2} = $1,5.10^{-3}$ torr; 30 h de réaction.
Avancement ~ 1,1; ZrO_2 cubique.
(*c*) Mêmes conditions que (*b*); puis échantillon porté à 900°C sous P_{O_2} = 100 torr pendant 22 h; ZrO_2 monoclinique + traces de ZrO_2 cubique.
(*d*) t = 500°C; P_{O_2} = 1.10^{-2} torr; 5 h de réaction.
Avancement ~ 0,7; ZrC.
(*e*) t = 500°C; P_{O_2} = 1.10^{-2} torr; 76 h de réaction.
Avancement = 1,53; ZrO_2 cubique + ZrC.
(*f*) t = 700°C; P_{O_2} = 1.10^{-2} torr; 17 h de réaction.
Avancement = 1,0; ZrO_2 cubique + ZrO_2 monoclinique.

en symétrie sphérique avec une énergie d'activation de 46 kcal.mole^{-1}; puis, jusqu'en fin de réaction, s'applique la loi linéaire transformée pour un interface sphérique à laquelle correspond une énergie d'activation de 37 kcal.mole^{-1}. Comme le monocarbure de zirconium est capable d'absorber de l'oxygène ([5]), l'hypothèse la plus vraisemblable pour rendre compte de la forme parabolique initiale consiste à admettre l'existence d'un régime transitoire se développant en même temps que la réaction d'interface jusqu'à ce que la saturation en oxygène soit atteinte dans la

matrice de l'échantillon initial; l'élimination des gaz d'oxydation du carbone rend poreuse la zircone qui ne se constitue pas en couche protectrice bien que le coefficient d'expansion soit supérieur à 1 ($\Delta = 1,38$).

4° Pour une valeur de la pression de 1.10^{-2} torr, la courbe d'oxydation est du type III, bien qu'aux températures les plus hautes, la vitesse d'élimination du carbone devienne décelable; on observe, à nouveau, la loi linéaire pure, mais à mesure que la température croît, se manifeste une période initiale d'accélération pouvant s'étaler jusqu'au tiers de la réaction; l'énergie d'activation correspondant à la loi linéaire est de 45 kcal.mole^{-1}; l'existence de la loi linéaire est difficile à interpréter si l'on admet la formation d'une couche protectrice de zircone, sauf si la vitesse de diffusion des partenaires de la réaction à travers cette couche était très grande par rapport à la vitesse des réactions interfaciales. Les valeurs relativement grandes que nous avons obtenues (10 à 30 m^2) pour la surface massique de la zircone laissent penser que cette couche pourrait encore présenter une certaine porosité, même en l'absence d'un dégagement gazeux provenant de l'oxydation du carbone.

(*) Séance du 26 juin 1967.

(1) T. TOMBREL, *Colloque sur la Chimie des Hautes températures*, Paris, 1954, p. 141.
(2) A. K. KURIAKOSE et J. L. MARGRAVE, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 827.
(3) R. W. BARTLETT, M. E. WADSWORTH et I. B. CUTLER, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, 227, 1963, p. 467.
(4) J. P. GUERLET et P. LEHR, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 899.
(5) W. B. BLUMENTHAL, *The chemical behaviour of zirconium*, D. Van Nostrand Co., 1958, p. 46.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les équilibres et les vitesses d'hydratation et d'hémiacétalisation des aldéhydes aliphatiques.* Note (*) de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres et les vitesses de décomposition d'hydrates et d'hémiacétals dérivés de sept aldéhydes aliphatiques ont été déterminés par captation chimique rapide de l'aldéhyde libre. Les mesures montrent que, si les effets stériques ont peu d'influence sur les équilibres et la vitesse, les effets de résonance gênent considérablement la formation d'hydrates et d'hémiacétals. On confirme également que les hémiacétals étudiés se décomposent trois à cinq fois plus lentement que les hydrates correspondants.

L'étude du degré d'hydratation des aldéhydes en solution aqueuse d'après l'équation



$$RCHO + H_2O \rightleftharpoons RCH(OH)_2, \qquad K_h = \frac{RCH(OH)_2}{RCHO}$$

a déjà été réalisée par plusieurs procédés physiques et électrochimiques, spectroscopie ultraviolette, R. M. N., polarographie. Si les résultats donnés par ces différentes techniques sont en général du même ordre de grandeur, comme le montre la revue de Bell ([1]), il subsiste quelques discordances entre auteurs sur le taux réel d'hydratation d'aldéhydes simples. D'autre part, les équilibres correspondants d'hémiacétalisation n'ont guère été étudiés systématiquement que par Herold et coll. ([2]). Nous avons donc estimé utile de déterminer par la méthode de captation chimique rapide de l'aldéhyde anhydre, déjà décrite ([3]), le pourcentage d'aldéhyde libre de sept aldéhydes aliphatiques dans divers solvants hydroxylés (H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, $(CH_3)_2CHOH$). Trois à cinq mesures faites à deux températures dans chaque cas ont permis de calculer avec une précision de 0,5 à 1 kcal la chaleur de réaction, le taux d'aldéhyde libre étant mesuré avec une précision de ± 1 % en général. Le tableau suivant résume nos résultats, la première colonne indiquant l'aldéhyde étudié, la seconde le solvant, la troisième le taux d'aldéhyde libre à 25°, la quatrième la constante d'équilibre $K_h = RCH(OH)_2/RCHO$ ou $K_h = RCH(OH)OR'/RCHO$, la cinquième l'enthalpie de la réaction, la sixième la constante de vitesse de décomposition en solution aqueuse de l'hydrate ou de l'hémiacétal à 21°,5 et pH 5,0 (constante non corrigée des divers effets catalytiques).

Dans le cas de l'acétaldéhyde, l'étude des conditions du dosage montre que, si la vitesse de déshydratation de $CH_3CH(OH)_2$ varie avec la concentration en hydroxylamine et le pH, le pourcentage d'aldéhyde libre déterminé graphiquement en est indépendant. D'autre part, il ne semble pas y avoir d'erreur systématique dans la méthode bien que la valeur de K_h observée soit inférieure de 20 % à la moyenne des chiffres donnés par les autres procédés, dont la dispersion est d'ailleurs de 25 %. A noter en parti-

culier la discordance avec les résultats d'Evans ([4]) obtenus par une méthode de captation chimique un peu différente de la nôtre. Il est possible que sa technique, qui convient fort bien au cas du formol, donne des résultats légèrement biaisés dans le cas de l'acétaldéhyde en raison de la lenteur relative de déshydratation en semicarbazone du produit d'addition de la semicarbazide sur l'acétaldéhyde anhydre ([5]). Ceci expliquerait à la fois nos différences de résultats sur la constante d'équilibre et sur les constantes de vitesse [([3]), ([4])].

Aldéhyde.	Solvant.	% Ald. 25°.	K_h 25°.	ΔH (kcal/mole).	k (s^{-1}).
Acétaldéhyde	H_2O	50,3	0,99	—5,1	7,5 . 10^{-3}
	CH_3OH	5,2	18,3	—5,45	2,25 »
	C_2H_5OH	10,5	8,5	—7,4	1,84 »
	$(CH_3)_2CHOH$	25,0	3,0	—7,4	2,0 »
Propionaldéhyde	H_2O	52,9	0,89	—5,8	7,0 »
	CH_3OH	5,95	15,75	—7,2	1,91 »
	C_2H_5OH	12,3	7,15	—7,7	1,44 »
	$(CH_3)_2CHOH$	28,0	2,57	—7,5	1,46 »
Butyraldéhyde	H_2O	60,5	0,65	—6,30	7,0 »
	CH_3OH	7,75	11,9	—7,4	1,68 »
	C_2H_5OH	15,4	5,5	—7,7	1,48 »
	$(CH_3)_2CHOH$	32,5	2,07	—7,6	1,56 »
Isobutyraldéhyde	H_2O	61,8	0,615	—5,4	6,6 »
	CH_3OH	10,1	8,9	—6,65	1,32 »
	C_2H_5OH	20,8	3,8	—7,7	1,32 »
	$(CH_3)_2CHOH$	39,0	1,56	—7,5	1,19 »
Pivalaldéhyde	H_2O	81,0	0,235	—3,9	6,15 »
	CH_3OH	25,2	3,15	—6,9	1,03 »
	C_2H_5OH	36,4	1,75	—4,7	0,99 »
	$(CH_3)_2CHOH$	63,4	0,575	—2,85	1,07 »
Acroléine	H_2O	>98	$< 0,02$	–	–
	CH_3OH	81,0	0,24	—3,9	–
	C_2H_5OH	91,0	0,10	—3,5	–
Crotonaldéhyde	H_2O	>98	$< 0,02$	»	–
	CH_3OH	>95	$< 0,05$	»	–

Pour les autres hydrates et hémiacétals, la comparaison avec les résultats déjà connus montre en général une concordance satisfaisante, particulièrement dans le cas des mesures faites par R. M. N. ([6]). Les chiffres d'Herold, résumés par Gauditz ([2]) concordent avec les nôtres pour le méthanol et l'ethanol, mais non pour l'isopropanol, dans lequel l'équilibre d'hémiacétalisation est très lent à s'établir en milieu neutre, ni pour l'eau ou, au contraire, les vitesses de réaction sont grandes, ce qui gêne les extrapolations à l'origine, bases des mesures spectroscopiques de Herold.

L'examen des chiffres du tableau conduit aux remarques générales suivantes :

1° Les enthalpies d'hydratation sont voisines de — 5,5 kcal tandis que les enthalpies d'hémiacétalisation sont de l'ordre de — 7,5 kcal. Cette diffé-

rence d'enthalpie expliquerait pour la majeure partie l'élévation des constantes d'équilibre d'hémiacétalisation, particulièrement dans le cas du méthanol.

2° L'encombrement stérique au voisinage du groupe CO semble n'avoir qu'un faible effet sur ces réactions, même dans le cas de la pivalaldéhyde. En effet, les rapports de chaque constante d'hémiacétalisation à la constante d'hydratation correspondante varient très peu d'un aldéhyde à l'autre. De plus, cette variation n'est guère plus forte dans le cas de l'isopropanol que dans le cas du méthanol, malgré l'encombrement plus important de l'alcool secondaire. Les effets polaires seraient donc les principaux responsables des différences de constantes d'équilibre entre les divers aldéhydes étudiés [([1]), ([7])]. En raison de la différence de nature des solvants, on ne peut affirmer en toute rigueur que le changement de structure de l'alcool modifie la constante d'équilibre, comme nous l'avons montré dans le cas du formol ([3]).

3° L'acroléine et le crotonaldéhyde, dont le carbonyle est conjugué à une double liaison, ne s'hydratent pratiquement pas et les valeurs des constantes d'hémiacétalisation montrent que la fixation d'alcool est 60 fois plus difficile sur l'acroléine que sur le propionaldéhyde. La raison probable en est l'énergie de résonance de l'acroléine qui stabilise la forme aldéhyde par rapport à la forme hémiacétal. On note d'ailleurs dans ce cas que la chaleur de réaction est de 3,5 à 4 kcal inférieure à celle du propionaldéhyde, ce qui correspond sensiblement à l'énergie de résonance; la différence d'enthalpie libre, déduite de la comparaison des constantes d'équilibre, donne un chiffre de 2,5 kcal. Le peu de réactivité des aldéhydes aromatiques avec l'eau et les alcools s'explique probablement par le même phénomène.

4° La décomposition en solution aqueuse des hémiacétals est environ quatre fois plus lente, toutes choses égales d'ailleurs, que celle des hydrates correspondants, comme nous l'avons également signalé ([3]). Bien que des conclusions rigoureuses ne puissent être obtenues sans une étude systématique de tous les coefficients catalytiques qui interviennent dans nos condition opératoires, il semble cependant que, si la structure de l'alcool a très peu d'influence sur ces vitesses de décomposition, l'encombrement stérique au voisinage de la fonction carbonyle les ralentissent par contre quelque peu.

Partie expérimentale. — La technique de mesure est identique à celle déjà décrite ([3]). Concentration en $ClH.NH_2OH$, 0,03 M, pH 5,0, T = 21°, prise d'essai 1 méquiv d'aldéhyde en solution 0,2 à 0,5 M à 20° et 1°. La courbe de consommation x d'hydroxylamine en fonction du temps peut se décomposer en deux parties correspondant la première à la réaction rapide de l'aldéhyde libre avec l'hydroxylamine, la seconde à la décomposition relativement lente de l'hydrate ou de l'hémiacétal qui se conforme à une réaction du premier ordre. En portant $\log x_\infty / x_\infty - x$ en fonction du

temps, on obtient pour cette seconde partie une portion de droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées permet de calculer le taux d'aldéhyde libre et la pente la constante de vitesse de décomposition.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) R. P. BELL, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 4, 1966, p. 1.
(2) I. L. GAUDITZ, *Z. Phys. Chem.*, B 48, 1941, p. 228.
(3) P. LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1667; 263, série C, 1966, p. 1205.
(4) P. G. EVANS, G. R. MILLER et M. M. KREEVOY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 4325.
(5) W. P. JENCKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 475.
(6) D. L. HOOPER, *J. Chem. Soc.*, B 3, 1967, p. 169.
(7) P. GREENZAID, Z. LUZ et D. SAMUEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 749.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction du trifluorure de chlore avec l'eau.* Note (*) de MM. **Roland Bougon**, **Maurice Carles** et **Jacques Aubert**, présentée par M. Francis Perrin.

Les schémas de cette réaction, variables suivant les proportions relatives de ClF_3 et de H_2O, sont donnés : un rapport molaire initial $ClF_3/H_2O < 2/3$ conduit aux composés HF, Cl_2, O_2 alors qu'un rapport $ClF_3/H_2O > 2/3$ donne HF, Cl_2, O_2, ClO_2F, ClF. La formation de petites quantités de ClO_3F est interprétée par une réaction entre O_2 et ClO_2F formés.

Nous ne nous sommes pas préoccupés du mécanisme même de l'explosion fréquemment réalisée lors de la réaction violente entre ClF_3 et H_2O en phase condensée. Par contre, nous avons étudié la nature et les schémas de formation des produits après l'obtention d'un état d'évolution relativement lente par rapport à nos méthodes de détection.

Expérimentation. Procédés analytiques. — Les pressions sont déterminées à l'aide de manomètres différentiels sensibles au 1/10 de millimètre de mercure. Pour les détections et mesures spécifiques, nous utilisons la chromatographie en phase gazeuse sur colonne séparative constituée de granulés et d'huile de polychlorotrifluoréthylène (Kel F), la microsublimation [1], la spectroscopie de masse, et la spectroscopie d'absorption infrarouge. Pour cette dernière, des cuves à fenêtres de fluorine ou de chlorure d'argent sont utilisées, suivant la région spectrale explorée.

Conditions opératoires. — Nous n'avons jamais utilisé des quantités totales de produits supérieures à 3 g de façon à limiter les risques des manipulations, ces quantités étant suffisantes pour nos déterminations.

Les volumes utilisés furent tels, que les pressions développées ne dépassèrent jamais l'atmosphère.

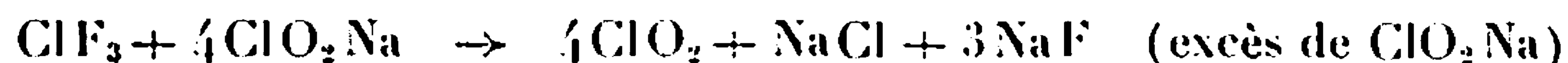
Les parois des réacteurs pouvant jouer un rôle important par les phénomènes d'adsorption et de corrosion, nous avons utilisé les matériaux qui nous semblaient les plus appropriés : Kel F, alliage monel ou nickel.

Les réactions furent réalisées par condensation simultanée à basse température des produits étudiés, suivie d'un réchauffage progressif, ou bien par diffusion de ces produits sous leur forme gazeuse. Dans le cas de ClF_3 le gaz a été également introduit dans un réacteur contenant de la glace ou de l'eau.

Résultats des mesures. — Les essais préliminaires ont mis en évidence la formation des seuls composés HF, Cl_2, O_2, ClO_2F, ClO_2, ClF, ClO_3F et jamais dans nos conditions de réactions, nous n'avons trouvé de F_2O comme le laissaient prévoir les auteurs [(2), (3), (4)]. Notons que, par contre H. R. Leech (5) mettait en doute cette formation de F_2O et pensait qu'on devait retrouver tout le fluor sous forme de HF.

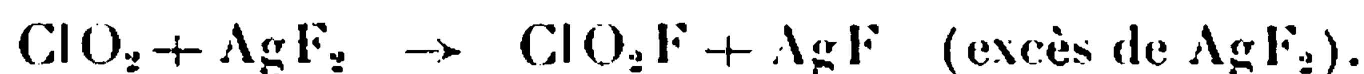
Les composés ClF et ClO_2F réagissant avec l'eau, il importait pour la suite de l'étude de connaître selon quel genre de réaction.

Réaction du fluorure de chloryle ClO_2F sur H_2O. — Ce composé est préparé selon les réactions :



$$ClF_3 + 4ClO_2Na \rightarrow 4ClO_2 + NaCl + 3NaF \quad (\text{excès de } ClO_2Na)$$

puis

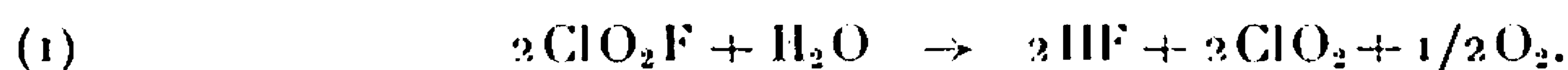


$$ClO_2 + AgF_2 \rightarrow ClO_2F + AgF \quad (\text{excès de } AgF_2).$$

Cette préparation en deux temps permet d'éviter ClF_3 en impureté dans le ClO_2F, elle donne d'autre part ClO_2F exempt de ClO_2 par l'utilisation de l'excès de AgF_2.

Plusieurs expériences furent réalisées par condensation des produits à — 195°C suivie de leur réchauffage progressif jusqu'à la température ambiante.

Les analyses des produits finaux ont permis d'établir le schéma



$$(1) \qquad 2ClO_2F + H_2O \rightarrow 2HF + 2ClO_2 + 1/2O_2.$$

Le ClO_2 obtenu est susceptible de se décomposer selon la réaction globale



$$(2) \qquad ClO_2 \rightarrow 1/2Cl_2 + O_2.$$

Cette réaction étant favorisée lors de nos essais par les fluorures métalliques déposés sur les parois internes des réacteurs.

Par ailleurs nous avons constaté que la réaction de décomposition du ClO_2F [6] selon



$$ClO_2F \rightarrow ClF + O_2$$

n'intervenait pas de façon notable aux températures auxquelles les réactions furent étudiées.

Réaction du monofluorure de chlore ClF sur H_2O. — Le ClF est préparé par réaction entre ClF_3 et Cl_2 à 400°C sous pression normale suivie d'une séparation par distillation fractionnée. Opérant dans des conditions analogues à celles utilisées pour l'hydrolyse de ClO_2F, on a mis en évidence deux réactions différentes suivant les proportions respectives initiales de ClF et de H_2O.

Avec un excès de ClF par rapport à H_2O on obtient



$$(3) \qquad 5ClF + 2H_2O \rightarrow 4HF + ClO_2F + 2Cl_2.$$

En présence d'un excès de H_2O, le ClO_2F peut réagir à son tour (de façon beaucoup plus lente que le ClF) et l'on a les réactions (1), (2), (3), ce qui donne le bilan global :



$$(4) \qquad 2ClF + H_2O \rightarrow 2HF + Cl_2 + 1/2O_2.$$

Formation du fluorure de perchloryle ClO_3F. — Au cours de nos essais, le ClO_3F apparaissait, mais toujours en faible quantité par rapport aux autres constituants. Une étude réalisée en vue d'en donner l'explication

nous a permis de mettre en évidence une réaction entre le ClO_2F et O_2 formés selon :



$$(5)\qquad ClO_2F + 1/2\,O_2 \rightarrow ClO_3F.$$

Cette réaction lente à 55°C avec de l'oxygène moléculaire et sous des pressions de quelques centaines de mm Hg, est rapide en présence d'oxygène naissant.

Réaction du trifluorure de chlore ClF_3 sur H_2O. — Le ClF_3 commercial utilisé est purifié par distillation fractionnée et séparé de son impureté habituelle HF par fixation de celui-ci sur le fluorure de sodium.

Pour étudier la réaction, nous avons utilisé successivement H_2O sous trois états, en procédant soit par condensation à — 195°C de ClF_3 et H_2O suivie d'un réchauffage progressif jusqu'à la température ambiante, soit par détente de ClF_3 gazeux sur la glace maintenue à — 5°C, de l'eau à 4°C et finalement de la vapeur d'eau à 25, 55 ou 110°C.

Pour ces différentes conditions opératoires, nous n'avons obtenu qu'un même ensemble de résultats, et là encore, il convient de distinguer la réaction effectuée en présence d'un excès de ClF_3 de celle effectuée en présence d'un excès de H_2O.

La réaction initiale déterminée à partir des quantités de produits formés et disparus est



$$(6)\qquad ClF_3 + H_2O \rightarrow 2HF + 1/2\,ClO_2F + 1/2\,ClF,$$

mais selon la température de réaction, les composés ClO_2F et ClF peuvent également réagir plus ou moins vite et l'on obtient les produits suivants : HF, Cl_2, O_2, ClO_2F, ClF, ClO_3F provenant des réactions (6), (1), (2), (3), (7), (8), (5), remarquons que ClO_2 ne peut exister en présence de ClF_3 ou de ClF car sa fluoration a lieu selon les réactions (7) et (8) (toutes deux lentes à la température ambiante) :

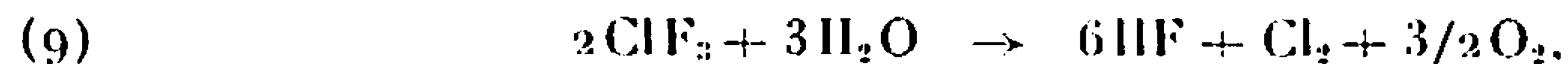


$$(7)\qquad 2ClO_2 + ClF_3 \rightarrow 2ClO_2F + ClF$$



$$(8)\qquad ClO_2 + ClF \rightarrow ClO_2F + 1/2\,Cl_2$$

En présence d'un excès de H_2O suffisamment faible cependant pour rendre négligeable la quantité de produits dissous on a le bilan global :



$$(9)\qquad 2ClF_3 + 3H_2O \rightarrow 6HF + Cl_2 + 3/2\,O_2,$$

bilan provenant des réactions (6), (1), (2), (4).

De petites quantités de ClO_3F furent également observées lors de ces essais.

Remarques concernant les réactions décrites. — La réaction (6) que nous avons considérée comme étape initiale de l'hydrolyse du ClF_3 est conciliable avec la formation du composé instable ClOF suggérée par O. Ruff ([7]) comme état intermédiaire lors de l'hydrolyse du ClF_3.

Il suffit en effet de concevoir que l'hypothétique ClOF se décompose (environ — 10°C selon O. Ruff ([8]) suivant :



$$2ClOF \rightarrow ClO_2F + ClF$$

pour retrouver la réaction (6) mais en ayant cette fois comme véritable réaction initiale



$$ClF_3 + H_2O \rightarrow ClOF + 2HF.$$

En ce qui concerne les proportions initiales de ClF_3 et de H_2O le bilan (9) nous permet de dire en conclusion, que pour un rapport molaire $ClF_3/H_2O < 2/3$ on obtient HF, Cl_2, O_2 et ClO_3F (faible quantité), mais que pour un rapport $ClF_3/H_2O > 2/3$ on obtient en plus ClO_2F et ClF, les proportions de ces différents constituants dépendant des conditions opératoires.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) P. Delvalle, Rapport C. E. A. n° 2308.
([2]) N. S. Nikolaev et I. M. Malioukov, *Zh. Neorg. Khim. S. S. S. R.*, 2, n° 7, 1957, p. 1587-1590.
([3]) D. J. O'Connor et K. R. Hyde, *Chem. Ind.*, Grande-Bretagne, 34, 1957, p. 1155-1156.
([4]) J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, 1, Academy Press, 1950.
([5]) Mellor's, *Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, supp. II, part I, Longmans Green and Co.
([6]) M. J. Heras, P. J. Aymonino et H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1959, p. 161-178.
([7]) O. Ruff et H. Krug, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 190, 1930, p. 270-276.
([8]) O. Ruff et W. Menzel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 39-52.

(*C. E. A., Service Documentation,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de la phase* $VO_{2,33}$ (V_3O_7). Note (*) de MM. **Daniel Thomas**, **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs indiquent les premiers résultats de l'étude structurale de la phase $VO_{2,33}$ récemment isolée dans le système vanadium-oxygène : la maille monoclinique $a = 21,93$ Å, $b = 3,68$ Å, $c = 18,51$ Å, $\beta = 96°,4$ contient quatre motifs V_9O_{21}. Les groupes de symétrie possibles sont C *c* et C 2/*c*.

L'analyse radiocristallographique du système vanadium-oxygène, dans le domaine VO_2-V_2O_5 a mis en évidence une nouvelle phase de composition $VO_{2,33}$ [1] dont l'existence a été confirmée par magnétochimie [2]. Sous vide, elle disparaît vers 660°C pour donner V_2O_5 et V_6O_{13}.

Des monocristaux de quelques centièmes de millimètre sont préparés par refroidissement très lent du mélange $V_2O_5 + VO_2$ chauffé 8 jours à 600°C, en tube de silice scellé sous vide. Des essais sur de plus gros cristaux révèlent la présence fréquente de macles.

L'examen radiocristallographique, par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg, met en évidence un seul axe de symétrie, dirigé suivant la plus grande dimension du monocristal. La maille est donc de symétrie monoclinique; elle est caractérisée par les paramètres :

$$\left.\begin{array}{l} a = 21,93\ \text{Å} \\ b = 3,68\ \text{Å} \\ c = 18,51\ \text{Å} \end{array}\right\} V = 1485\ \text{Å}^3,$$

$$\beta = 96,4°.$$

Ces valeurs permettent d'indexer le diagramme Debye-Scherrer effectué sur un échantillon obtenu par broyage de quelques monocristaux.

Les règles d'existence suivantes sont déduites des clichés de Weissenberg équi-inclinés :

Zone h, k, l : $h + k = 2n$;
» $h, 0, l$: $l = 2n$ $(h = 2n)$.

Ces conditions caractérisent deux groupes de symétrie dans le système monoclinique : C *c* et C 2/*c*.

La densité macroscopique de 3,46 permet d'envisager 12 groupements V_3O_7 par maille (trouvé 11,7). La multiplicité minimale des positions dans les groupes de symétrie possibles étant 4, l'unité asymétrique est constituée en réalité par le groupement V_9O_{21}.

E. Gillis [3] a démontré la possibilité de passage de V_2O_5 à V_6O_{13} par suppression d'un plan oxygène sur trois : le réarrangement s'effectue dans deux directions fondamentales de la maille, si bien que le plus faible paramètre de V_2O_5 se retrouve dans V_6O_{13}. Ce phénomène subsiste dans le cas de V_3O_7.

θ(°).	I_{rel}.	h, k, l.	d(Å).
3,98.........	10	2 0 0	11,097
8,05.........	5	4 0 0	5,500
9,70.........	20	0 0 4	4,571
9,84.........	25	4 0 2	4,505
10,86.........	60	2 0 4	4,087
12,19.........	55	6 0 0	3,646
12,43.........	100	$\bar{1}$ 1 1	3,578
12,91.........	25	$\bar{6}$ 0 2	3,507
14,18.........	10	$\bar{1}$ 1 3	3,143
14,64.........	40	0 0 6	3,046
14,82.........	20	$\bar{6}$ 0 4	3,012
15,12.........	20	$\bar{3}$ 1 3	2,950
15,59.........	15	2 0 6	2,866
15,74.........	15	3 1 3	2,839
16,45.........	10	{ 6 0 4 8 0 0 }	2,720
17,12.........	10	$\bar{5}$ 1 3	2,617
17,54.........	25	1 1 5	2,555
17,95.........	10	$\bar{3}$ 1 5	2,499
18,27.........	15	$\bar{6}$ 0 6	2,457
18,86.........	5	$\bar{7}$ 1 1	2,383
20,66.........	10	10 0 0	2,183
24,76.........	50	{ 0 0 10 0 2 0 }	1,839
24,96.........	25	0 2 1	1,826

La structure de cet oxyde est vraisemblablement dérivée de celle de l'hémipentoxyde de vanadium. Le volume occupé par un oxygène, égal à 17,9 $Å^3$ dans V_2O_5 et à 17,7 $Å^3$ dans V_3O_7, peut en être une première confirmation. L'étude structurale complète, actuellement en cours, devrait permettre de préciser cette hypothèse.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

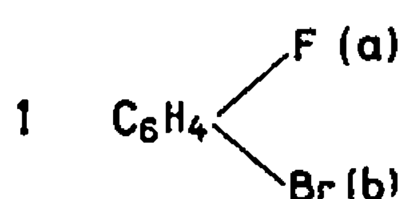
(1) J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2911.
(2) G. Tridot et J. Tudo, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 421.
(3) E. Gillis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4765.

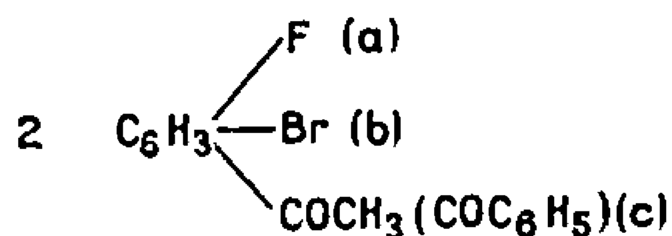
(*Faculté des Sciences de Lille,*
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

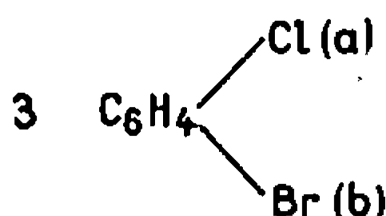
CHIMIE ORGANIQUE. — *Le comportement du o-fluorochlorobenzène dans les réactions de benzoylation de Friedel et Crafts.* Note (*) de M. **Bui-Khac-Diep** et Mlle **Nguyen-Thi-Cam-Van**, transmise par M. Charles Dufraisse.

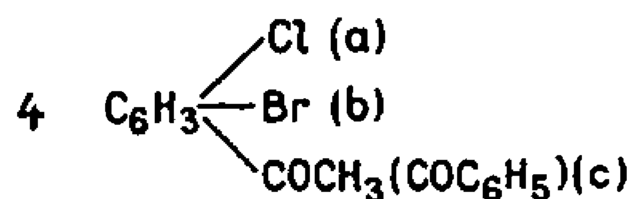
Il est montré que dans la benzoylation de l'*o*-fluorochlorobenzène, la substitution a lieu en *para* par rapport à l'atome de *chlore*.

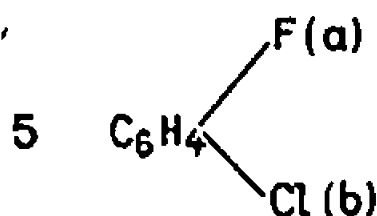
Dans les précédentes publications [(1) à (5)] nous avons montré que, l'acylation par la réaction de Friedel et Crafts de l'*o*- et du *m*-fluorobromobenzène, 1 A et 1 B, le pouvoir directeur est exercé par l'atome de fluor. On obtient, en effet, le fluoro-1 bromo-2 acétyl-4 (ou benzoyl-4) benzène, 2A, et le fluoro-1 bromo-3 acétyl-4 (ou benzoyl-4) benzène, 2 B. Dans le cas de l'*o*- et du *m*-chlorobromobenzène, 3 A et 3 B, c'est le chlore qui oriente

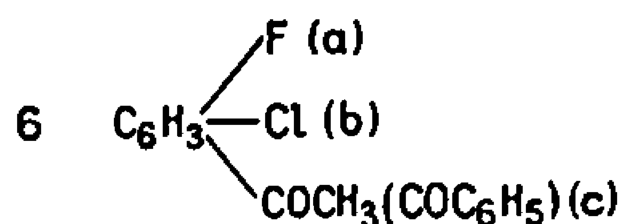








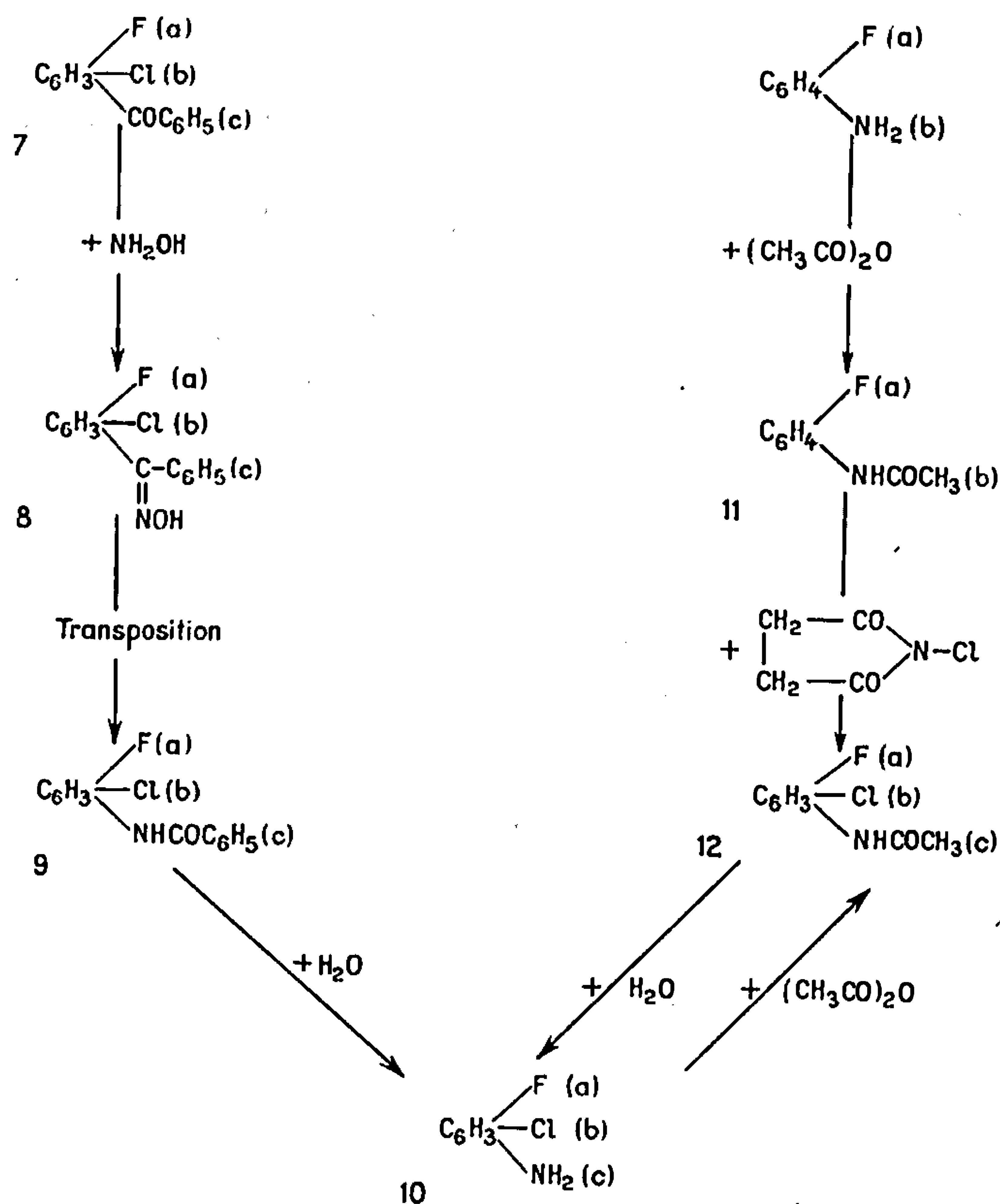




1.	A :	$a = 1$,	$b = 2$	2.	A :	$a = 1$,	$b = 2$,	$c = 4$
	B :	$a = 1$,	$b = 3$		B :	$a = 1$,	$b = 3$,	$c = 4$
	C :	$a = 1$,	$b = 4$		C :	$a = 1$,	$b = 4$,	$c = 3$
3.	A :	$a = 1$,	$b = 2$	4.	A :	$a = 1$,	$b = 2$,	$c = 4$
	B :	$a = 1$,	$b = 3$		B :	$a = 1$,	$b = 3$,	$c = 4$
	C :	$a = 1$,	$b = 4$		C :	$a = 1$,	$b = 4$,	$c = 3$
5.	A :	$a = 1$,	$b = 2$	6.	A :	$a = 1$,	$b = 2$,	$c = 4$
	B :	$a = 1$,	$b = 3$		B :	$a = 1$,	$b = 3$,	$c = 4$
	C :	$a = 1$,	$b = 4$		C :	$a = 1$,	$b = 4$,	$c = 3$

régulièrement la substitution, car on obtient respectivement le chloro-1 bromo-2 acétyl-4 (ou benzoyl-4) benzène, 4 A, et le chloro-1 bromo-3 acétyl-4 (on benzoyl-4) benzène, 4 B. Avec leurs isomères, les fluoro-1 bromo-4 benzène et chloro-1 bromo-4 benzène, 1 C et 3 C, ces acylations réalisées dans les mêmes conditions opératoires, fournissent successivement le fluoro-1 bromo-4 acétyl-3 (ou benzoyl-3) benzène, 2 C, et le

chloro-1 bromo-4 acétyl-3 (ou benzoyl-3) benzène, 4 C, montrant ainsi que c'est le brome qui oriente la réaction. Ces résultats tendent à montrer que le pouvoir para-directeur du fluor est nettement plus fort que son pouvoir ortho-directeur, dans le cas des fluorobromobenzènes et que le pouvoir para-directeur du chlore est supérieur à son pouvoir ortho-directeur dans le cas des chlorobromobenzènes. Enfin, l'acétylation



7.	$a = 2$,	$b = 1$,	$c = 4$	10.	$a = 2$,	$b = 1$,	$c = 4$
8.	$a = 2$,	$b = 1$,	$c = 4$	11.	$a = 2$,	$b = 4$	
9.	$a = 2$,	$b = 1$,	$c = 4$	12.	$a = 2$,	$b = 1$,	$c = 4$

des *o*-, *m*-, *p*-fluorochlorobenzènes, 5 A, 5 B, 5 C, conduit aux mêmes résultats, c'est-à-dire que le groupement acétyle se fixe également aux mêmes positions que précédemment pour donner le fluoro-1 chloro-2 acétyl-4 benzène, 6 A, le fluoro-1 chloro-3 acétyl-4 benzène, 6 B, et le fluoro-1 chloro-4 acétyl-3 benzène, 6 *c*.

En ce qui concerne la benzoylation de l'*o*-fluorochlorobenzène, 5 A les conditions opératoires identiques à celles qui furent utilisées dans

l'acétylation n'ont pas apporté les mêmes résultats, car la substitution n'a pas lieu à la même position que pour les réactions d'acétylation. En effet, l'*o*-fluorochlorobenzène est benzoylé de façon prépondérante, en para par rapport au chlore et non par rapport du fluor, car le produit obtenu est le chloro-1 fluoro-2 benzoyl-4 benzène, 7 : ainsi, le pouvoir directeur est exercé par le chlore et non par le fluor dans la benzoylation de l'*o*-fluorochlorobenzène. De telles différences avaient déjà été signalées dans le cas de la benzoylation de certains hydrocarbures aromatiques, en particulier du naphtalène puisque ce dernier est benzoylé de préférence en position 1, alors qu'il est acétylé surtout en position 2, en milieu nitrobenzénique.

La détermination des structures est faite par les voies suivantes :

Le chloro-1 fluoro-2 benzoyl-4 benzène, 7, est obtenu à partir de l'*o*-fluorochlorobenzène, 5 A, et du chlorure de benzoyle, en milieu sulfocarbonique, en présence du chlorure d'aluminium. La transposition de Beckmann sur l'oxime correspondante, 8, suivie de l'hydrolyse du chloro-1 fluoro-2 benzoylamino-4 benzène, 9, donne le chloro-1 fluoro-2 amino-4 benzène, 10, corps déjà connu, provenant de la réduction du chloro-1 fluoro-2 nitro-4 benzène ([6]).

Une autre preuve de la structure de la cétone, 7, est fournie par l'action du N-chlorosuccinimide sur le *m*-fluoroacétaminobenzène, 11, dans le tétrachlorure de carbone. En effet, la chloration directe est relativement facile et la zone d'attaque préférentielle du noyau est très nettement la position ortho par rapport au fluor et para par rapport au groupement acétylamino. On obtient alors le chloro-1 fluoro-2 acétylamino-4 benzène, 12, corps déjà connu de structure bien établie ([7]). Ce composé fournit après hydrolyse, le même chloro-1 fluoro-2 amino-4 benzène, 10, obtenu par la voie indiquée ci-dessus. D'ailleurs, l'amine 10, que nous avons obtenue à partir du chloro-1 fluoro-2 benzoylamino-4 benzène, 9, traitée par l'anhydride acétique, donne finalement le même chloro-1 fluoro-2 acétamino-4 benzène, 12.

Caractéristiques des produits obtenus :

7. *Chloro-1 fluoro-2 benzoyl-4 benzène*, $C_{13}H_8ClFO$, F_{inst} 75°. Préparation par benzoylation de l'*o*-fluorochlorobenzène, dans le sulfure de carbone, en présence du chlorure d'aluminium.
8. *Oxime du chloro-1 fluoro-2 benzoyl-4 benzène*, $C_{13}H_9ClFNO$, F_{inst} 117°, obtenue à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine.
9. *Chloro-1 fluoro-2 benzoylamino-4 benzène*, $C_{13}H_9ClFNO$, F_{inst} 156°. Produit de la transposition de Beckmann de l'oxime au moyen de pentachlorure de phosphore dans l'éther anhydre.
10. *Chloro-1 fluoro-2 amino-4 benzène*, C_6H_5ClFN, F_{inst} 61°. Produit d'hydrolyse du chloro-1 fluoro-2 benzoylamino-4 benzène, dans l'acide chlorhydrique et l'éthanol.

12. *Chloro-1 fluoro-2 acétamino-4 benzène*, C_8H_7ClFNO, F_{inst} 147°. Préparation à partir du *m*-fluoroacétaminobenzène et du N-chlorosuccinimide, ainsi que par le traitement du chloro-1 fluoro-2 amino-4 benzène par l'anhydride acétique.

Le présent travail nous permet de montrer que les pouvoirs directeurs des halogènes chez l'*o*-fluorochlorobenzène ne se classent pas dans l'ordre F > Cl > Br qui est par ailleurs confirmé par l'étude de la nitration des dihalogénobenzènes ([8]).

(*) Séance du 29 mai 1967.

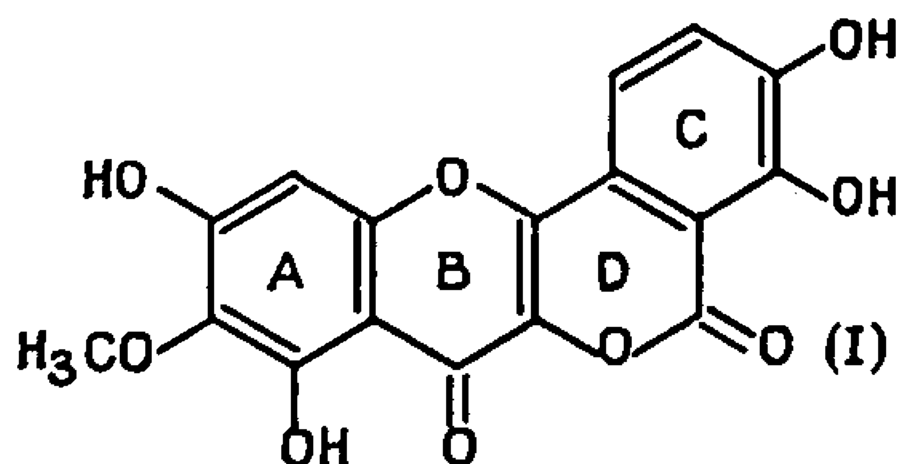
(1) Bui-Khac-Diep et N. P. Buu-Hoï, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2784.
(2) E. D. Bergmann et S. Berkovic, *J. org. chem.*, 26, 1961, p. 918.
(3) N. T. Cam-Van, Bui-Khac-Diep, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2195.
(4) N. N. Quang et Bui-Khac-Diep, *Rec. Trav. chim.*, 83, 1964, p. 1142.
(5) Bui-Khac-Diep, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 145.
(6) C. Ingold, *J. chem. Soc.*, 1928, p. 417.
(7) C. Ingold, *J. chem. Soc.*, 1928, p. 2262.
(8) C. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1963.

(Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la tétra O-méthyldistémonanthine.* Note (*) de MM. **Gilbert Népault** et **Charles Mentzer** † ([1]), présentée par M. Henri Normant.

L'isomérisation alcaline des hydroxy-2' phénacyl-3 phtalides conduit aux carboxy-2' flavanones; ces dernières sont converties en chromono (3' : 2'-3 : 4) isocoumarines par le nitrite d'isoamyle. L'application de ce procédé permet la synthèse totale du tétraméthyléther de la distémonanthine.

La distémonanthine (I) est un composé flavonique naturel ([2]) qui n'a pas encore été synthétisé.

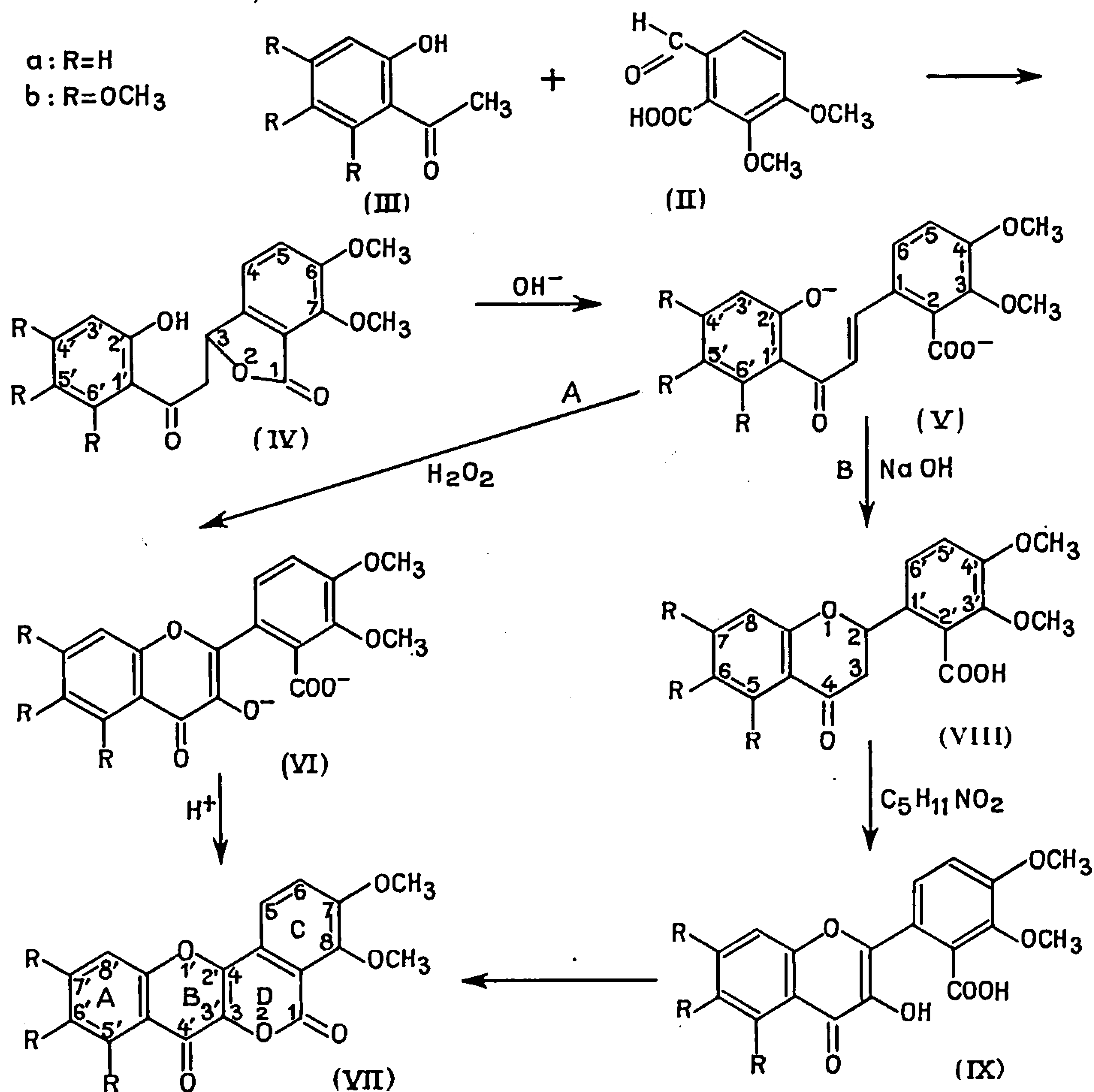


Deux méthodes ont cependant permis d'accéder à son squelette qui est celui d'une chromono (3' : 2'-3 : 4) isocoumarine. La première utilisait la transposition de Baker-Venkataraman ([2]), la seconde, la réaction d'Algar-Flynn-Oyamada ([3]). A l'inverse du corps naturel, aucun des produits ainsi obtenus n'était substitué sur le cycle C. C'est pourquoi nous avons généralisé la seconde méthode en préparant quelques diméthoxy-7.8 chromono-isocoumarines ([4]). Le procédé employé consistait à condenser l'acide opianique (II) avec une orthohydroxy-acétophénone (III) pour obtenir un phénacylphtalide (IV); ce dernier, s'ouvrant en milieu alcalin, se comportait alors comme une chalcone (V) et pouvait donc être oxydé par l'eau oxygénée (voie A : réaction d'Algar-Flynn-Oyamada) : le flavonol (VI) ainsi formé n'était pas isolé mais se cyclisait en chromono-isocoumarine (VII).

Dès lors la simple oxydation alcaline de la chalcone (V *b*) pouvait apparaître comme une voie d'accès à la tétraméthyl-distémonanthine. Cependant on sait ([5]) que les chalcones portant comme (V *b*), un substituant en 6' ne s'oxydent généralement pas en flavonols mais en aurones qui ne sauraient aboutir aux produits cherchés. C'est pourquoi nous avons utilisé une troisième méthode (voie B) qui, à notre connaissance, n'avait jamais été appliquée à la préparation des chromono-isocoumarines.

Partant toujours d'un phénacylphtalide nous l'avons traité par la soude diluée; ce réactif provoque l'ouverture immédiate du phtalide en chalcone puis, plus lentement, la cyclisation de cette dernière en flavanone (VIII) ([6]). Il était impossible d'utiliser ici, comme on le fait le plus souvent, un agent de cyclisation acide car celui-ci aurait immédiatement refermé la chalcone

en phtalide. Ce procédé à la soude nous a permis l'isolement des carboxy-2' flavanones (VIII) encore inconnues. Celles-ci ont ensuite été converties par le nitrite d'isoamyle en carboxy-2' flavonols (IX) suivant la méthode générale de Kostanecki ([7]) modifiée par Sheshadri ([8]); ces flavonols n'ont pas été isolés car, comme on pouvait le prévoir, ils se lactonisent spontanément en chromono-isocoumarines. Nous avons ainsi obtenu les produits (VII *a* et VII *b*).



Le produit (VII *a*) s'est révélé en tous points identique à la diméthoxy-7.8 chromono (3' : 2'-3 : 4) isocoumarine préparée précédemment par la méthode d'Algar-Flynn-Oyamada ([4]).

L'identité du produit (VII *b*) avec la tétraméthyl-distémonanthine a reçu une double confirmation. Tout d'abord nous avons eu connaissance, vers la fin de nos recherches, du travail de Seshadri et coll. ([9]) qui, s'appuyant sur des considérations théoriques récentes de Dean et Podi-

muang ([10]) ont repris la synthèse de la tétraméthyl-distémonanthine par la méthode à l'eau oxygénée. Ils ont ainsi obtenu un produit (F 272°) apparemment identique au nôtre (F 279°). Par ailleurs, les Docteurs T. J. King et J. W. W. Morgan nous ayant fourni un échantillon de distémonanthine naturelle, nous l'avons méthylé selon le procédé décrit par King et coll ([2]) et constaté que l'éther formé est identique à notre produit de synthèse. Une telle comparaison n'avait pas été faite par Seshadri et coll.

Partie expérimentale. — 1° *Hydroxy-2' phénacyl-3 phtalides* (IV). — On dissout dans 20 ml d'éthanol 0,01 mole d'acide opianique et 0,01 mole d'une ortho-hydroxy-acétophénone. On ajoute 3 g de potasse en solution dans 6 ml d'eau. Après 24 h de repos la solution est acidifiée et le solide formé est recristallisé dans l'éthanol. Rdt 60-70 %.

(IV *a*) : produit identique à celui décrit précédemment ([4]). F 166-168°.

(IV *b*) : (hydroxy-2' triméthoxy-4'.5'.6' phénacyl)-3 diméthoxy-6.7 phtalide, $C_{21}H_{22}O_9$: F 179-181° (Seshadri indique 178-179°). Analyse : calculé %, C 60,28; H 5,30; trouvé %. C 60,09; H 5,05. Spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1625 et 1775 cm^{-1}. Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} à 286 et 348 mμ (inflexion). Spectre ultraviolet (potasse alcoolique) : λ_{max} à 252-264 (inflexion) et 374 mμ.

2° *Carboxy-2' flavanones* (VIII). — On dissout 0,001 mole d'hydroxy-2' phénacyl-3 phtalide dans 3,4 ml de soude aqueuse à 1,5 % et l'on ajoute 1,5 ml d'éthanol. Après chauffage à reflux pendant 4,5 h, la solution est acidifiée et le précipité formé est repris par une solution de bicarbonate de sodium. La partie insoluble dans le bicarbonate est rejetée tandis que la solution résiduelle est acidifiée : le solide formé est recristallisé dans le benzène. Rdt 60 %.

(VIII *a*) : *carboxy-2' diméthoxy-3'.4' flavanone* : $C_{18}H_{16}O_6$. Analyse : calculé %, C 65,85; H 4,91; trouvé %, C 65,58; H 4,89. F 176-178°. Spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1690 et 1700 cm^{-1}. Spectre ultraviolet (éthanol): λ_{max} à 250, 282 et 320 mμ. Spectre R.M.N. ($CDCl_3$; δ exprimés en millionnièmes par rapport au TMS) : la présence de l'enchaînement O—CH—CH_2 est confirmée par un triplet à δ = 5,88 (J = 8 c/s) et un doublet à δ = 3,08 (J = 8 c/s).

(VIII *b*) : *carboxy-2' pentaméthoxy-3'.4'.5.6.7 flavanone* : $C_{21}H_{22}O_9$. Analyse : calculé %, C 60,28; H 5,30; trouvé %, C 60,07; H 5,31. F 174-176° Spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1730 et 1640 cm^{-1}. Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} à 278 et 322 mμ. Spectre R.M.N. ($CDCl_3$, référence interne TMS) : un triplet à δ = 5,77 (J = 8 c/s) et un doublet à δ = 2,99 (J = 8 c/s).

3° *Chromonoisocoumarines* (VII). — On dissout 1 g de carboxy-2' flavanone dans 80 ml d'éthanol chaud. La solution étant maintenue à l'ébullition on ajoute alternativement par petites portions 40 ml d'acide chlorhydrique concentré et 6 ml de nitrite d'isoamyle. Après un repos de 6 h à température ordinaire on filtre le solide formé qui est recristallisé dans l'anhydride acétique. Rdt 20-30 %.

(VII *a*) : produit identique à celui décrit précédemment ([4]). F 298°.

(VII *b*) : *pentaméthoxy-5'.6'.7'.7.8 chromono (3' : 2'-3 : 4) isocoumarine :* $C_{21}H_{18}O_9$. Analyse : calculé %, C 60,87; H 4,38; trouvé %, C 60,39; H 4,28. F 279°. La méthylation de la distémonanthine naturelle nous a donné un produit fondant à 272° comme celui préparé par King et coll. ([2]). Le mélange du produit authentique et du produit synthétique fond à 274°. Les spectres infrarouge et ultraviolet des deux produits sont superposables : spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1640 et 1740 cm^{-1}. Spectre ultraviolet ($CHCl_3$) : λ_{max} à 260 (infl.), 296 (infl.), 332, 352 et 372 (infl.) mμ. Spectre ultraviolet (potasse alcoolique) : λ_{max} à 264, 304 (infl.) et 392 mμ. Spectre R.M.N. du produit synthétique dissous dans NaOD [spectre correspondant à (IX *b*) par ouverture de (VII *b*)] (référence : acide triméthyl-silylpropane sulfonique) : deux doublets à $\delta = 7,83$ et 7,06 (J = 8,5 c/s) attribués aux deux protons en 5 et 6; un singulet à $\delta = 6,84$ attribué au proton en 8'; un massif de quatre pics situés entre $\delta = 3,82$ et $\delta = 4,07$ attribués aux méthoxyles; l'intégration montre la présence de cinq méthoxyles.

M. J. Massicot a effectué les spectres de R.M.N.

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) Avant la fin de ce travail est malheureusement survenue la mort du Professeur C. Mentzer qui en fut l'instigateur.

([2]) F. E. King, T. J. King et P. J. Stokes, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4594.

([3]) P. Venturella et A. Bellino, *Ann. Chim.* (Roma), 50, 1960, p. 907.

([4]) G. Népault et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5148.

([5]) T. A. Geisman et D. K. Fukushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1686.

([6]) A. Lowenbein, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1515.

([7]) S. von Kostanecki et V. Lampe, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 775.

([8]) L. R. Row et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 21 A, 1945, p. 130.

([9]) A. C. Jain, P. D. Sarpal et T. R. Seshadri, *Tetrahedron Letters*, n° 36, 1966, p. 4381.

([10]) F. M. Dean et V. Podimuang, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3978.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum, associé au C. N. R. S., 63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études dans le domaine de l'autoxydation. L'autoxydation ionique. Autoxydation de fulvènes en présence d'alcoolates.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Bernard Muckensturm**, présentée par M. Henri Normant.

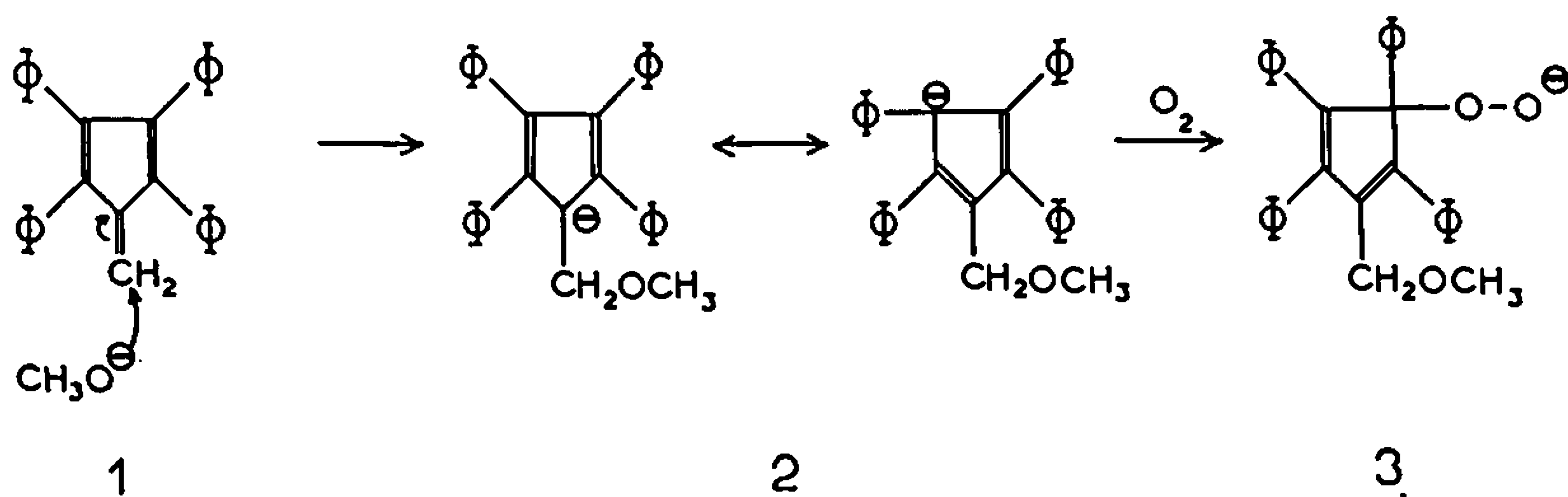
Les Mémoires antérieurs de Lombard et coll., concernent l'autoxydation radicalaire; il s'agit ici de l'autoxydation ionique. L'autoxydation des fulvènes a été étudiée en présence d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et d'une base. Nous concluons à un mécanisme réactionnel faisant intervenir le caractère nucléophile de la base, d'où résulte la formation primaire d'un carbanion.

L'autoxydation des fulvènes n'a été étudiée jusqu'ici que superficiellement (1) et, mise à part une allusion (2), jamais en milieu basique.

Nous avons autoxydé le tétraphényl-1.2.3.4 fulvène 1 à 25° dans un mélange de HMPT : benzène (1 : 1) en présence de méthylate de sodium ou de benzyltriméthylammonium. La quantité d'oxygène absorbé est légèrement supérieure à 0,5 mole par mole de fulvène. Après hydrolyse, nous avons obtenu avec un bon rendement, un mélange (1 : 1) de l'alcool-éther 5 F 244° (insoluble dans les solvants usuels) et de l'époxyde 6.

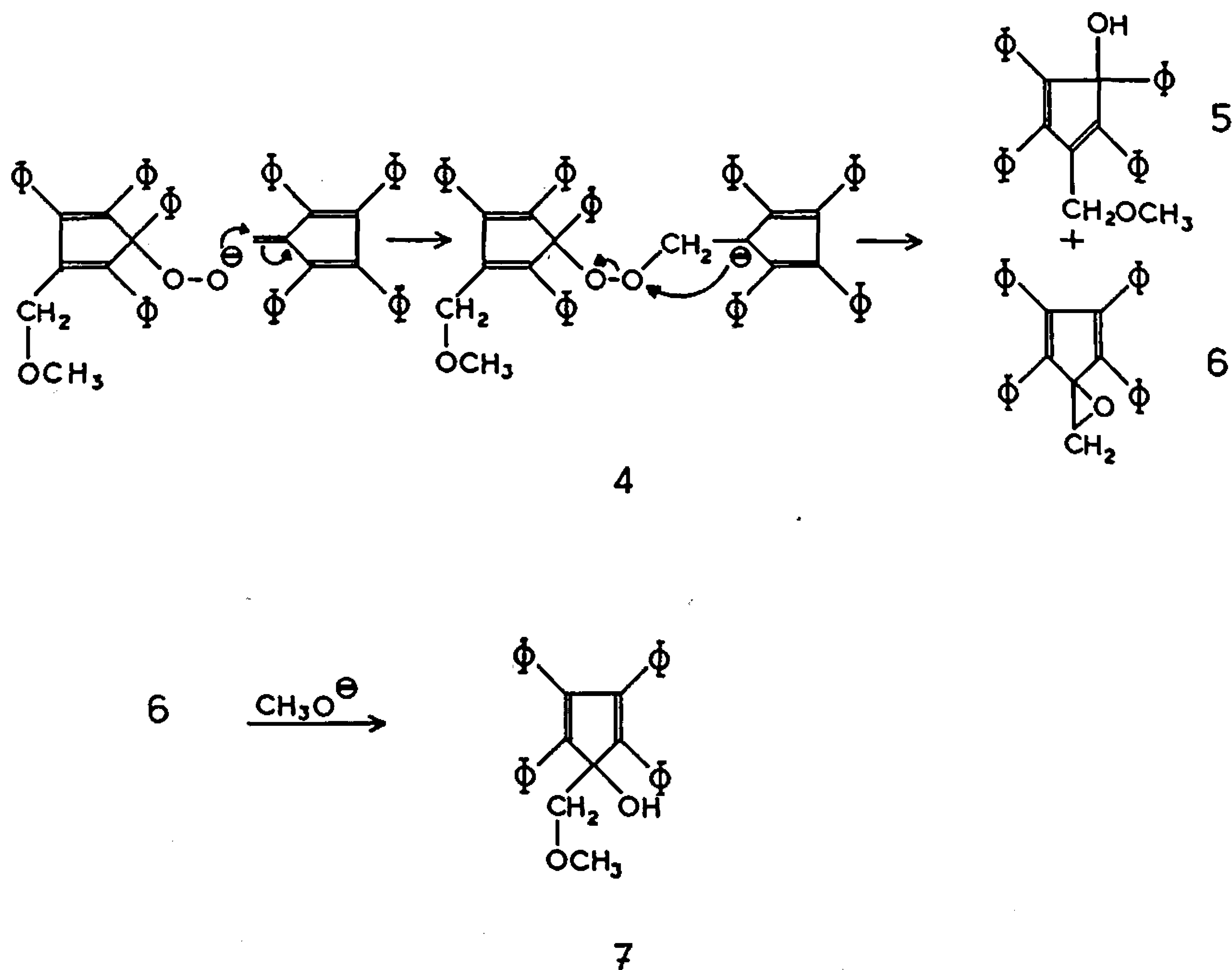
L'époxyde 6 est identique à celui décrit par Dilthey (3); il donne par ébullition prolongée dans une solution de méthylate de sodium dans le méthanol, l'alcool-éther 7 F 175°, différent de 5.

Les résultats peuvent être interprétés par l'attaque nucléophile de la base sur le fulvène, donnant le carbanion mésomère 2 qui s'autoxyde dans une deuxième étape.

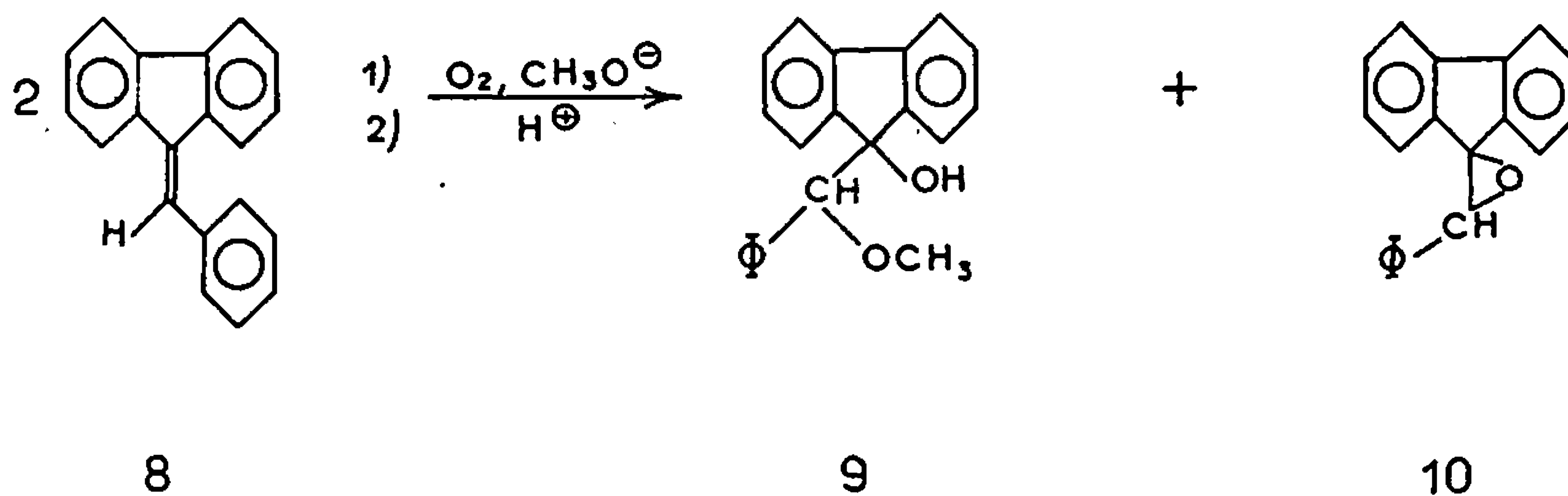


L'hydroperoxyanion 3 ainsi formé réagit avec une nouvelle molécule de fulvène pour donner le carbanion 4, qui évolue en conduisant à l'époxyde et à l'alcool-éther observés, suivant une réaction déjà connue des cétones α, β-éthyléniques [(4), (5)].

D'autres fulvènes donnent des résultats analogues : dans le cas particulier du benzylidène-9 fluorène 8, qui est presque incolore, on peut observer la couleur rouge de l'anion correspondant à 2, en atmosphère d'azote. Dès qu'on introduit de l'oxygène cette couleur passe au bleu vert. Cet anion



ne peut pas présenter la même mésomérie que 2 sans rompre l'aromaticité du système. En fait on isole l'alcool-éther 9 F 96,5° ainsi que l'époxyde 10 (non cristallisé).



Deux autres faits expérimentaux viennent encore étayer le mécanisme proposé :

— En remplaçant l'alcoolate par une base peu nucléophile (exemples : diaza-1.5 bicyclo-[4.3.0] nonène-5 ou pipéridine) on n'observe ni anion coloré, ni absorption d'oxygène.

— Par contre avec une base faible, mais fortement nucléophile (exemple : $^{-}$CN) il y a coloration et absorption d'oxygène.

Toutes les structures étudiées ont été vérifiées par spectrométrie infrarouge et R. M. N.

Les autoxydations d'anions benzyliques tertiaires dans des solvants aprotoniques dipolaires ont été l'objet de nombreux travaux récents [(6), (7), (8) qui renvoient à d'autres références], mais les anions utilisés jusqu'ici ont été formés par arrachement d'un proton à l'hydrocarbure correspondant. La formation de l'anion par une addition nucléophile présente un intérêt certain, tant sur le plan théorique que sur le plan synthétique.

Cet ensemble de réactions, ainsi que les développements dus à d'autres nucléophiles, feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) J. H. Day, *Chem. Reviews*, 53, 1953, p. 175.
(2) R. Kuhn et H. Fischer, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 435.
(3) W. Dilthey et P. Huchteman, *J. Prakt. Chem.*, 154, 1940, p. 238.
(4) N. C. Yang et R. A. Finnegan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5845.
(5) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 275.
(6) G. A. Russell et coll., *Amer. Chem. Soc.*, Publications n° 51 : *Selective oxidation processes*, 1965, p. 112-171.
(7) Y. Sprinzak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5449.
(8) D. H. R. Barton et D. W. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3563.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique, rue Blaise Pascal, Esplanade,
Strasbourg, Bas-Rhin.*)

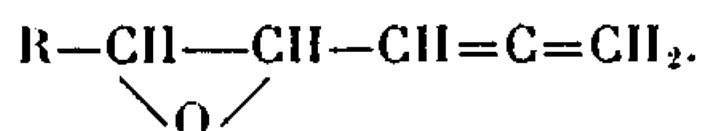
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'époxydes α-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Grimaldi**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur le vinylallène, le propénylallène et le buténylallène en solution dans le chlorure de méthylène conduit aux époxydes α-alléniques correspondants.

Alors que l'époxydation des composés éthyléniques par les peracides est une réaction classique [(1), (2)], celle des hydrocarbures alléniques a été beaucoup moins étudiée. J. K. Crandall et W. H. Machleder ont montré récemment que l'oxydation du tétraméthylallène par l'acide peracétique conduisait à un mélange complexe ne contenant pas d'oxyde d'allène (3).

Il pouvait être intéressant de soumettre à l'action des peracides un substrat du type vinylallène afin d'étudier la compétition de la fonction oléfine et de la fonction diène cumulé vis-à-vis des peracides.

En effet pour un carbure tel que $R-CH=CH-CH=C=CH_2$ ($R = H$, CH_3, C_2H_5) l'attaque pourrait se produire, *a priori*, soit sur l'une des deux doubles liaisons de l'enchaînement allénique, soit sur la double liaison en α. Les résultats obtenus montrent que seule la double liaison en α est époxydée et que la réaction constitue une méthode d'obtention des époxydes α-alléniques :



La synthèse proposée comporte deux étapes :

1° *Préparation des triènes*-1.2.4 : $R-CH=CH-CH=C=CH_2$ ($R = H$, CH_3, C_2H_5). — Les triènes-1.2.4 sont obtenus par isomérisation de l'allyl-acétylène et de ses homologues suivant la méthode décrite antérieurement par l'un de nous (4). A l'exception du terme où $R = H$ ils peuvent exister sous deux formes stéréo-isomères *cis* et *trans* :



Une étude utilisant conjointement la spectrométrie infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse (colonne de « silicone oil DC 200 » à 20 % sur chromosorb P) montre que le propénylallène ($R = CH_3$) contient 40 % d'isomère *cis* et 60 % d'isomère *trans* et que le buténylallène ($R = C_2H_5$) ne contient qu'une très faible quantité d'isomère *cis*.

2° *Époxydation*. — Elle a été effectuée au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque suivant la méthode décrite pour la préparation de l'oxyde de styrène [(1), (2)].

On obtient ainsi respectivement à partir du vinylallène, du propénylallène (*cis* et *trans*) et du buténylallène (*cis* et *trans*), avec des rendements variant de 40 à 55 %, l'époxy-4.5 pentadiène-1.2, l'époxy-4.5 hexadiène-1.2 (*cis* et *trans*) et l'époxy-4.5 heptadiène-1.2 (*cis* et *trans*). Les pourcentages d'isomères *cis* et *trans* des époxydes α-alléniques obtenus correspondent à ceux des isomères *cis* et *trans* des carbures traités, ce qui est conforme à la stéréospécificité des réactions d'époxydation (5).

Les époxydes α-alléniques isomères sont séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonne de « Carbowax 20 M » à 20 % sur « chromosorb P », chauffée à 95°C). Les taux de récupération sont de l'ordre de 50 %.

Les constantes physiques des époxydes α-alléniques isolés, les fréquences correspondant aux vibrations caractéristiques dans l'infrarouge (en cm^{-1}) [(6), (7)] et les bandes d'absorption dans l'ultraviolet sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

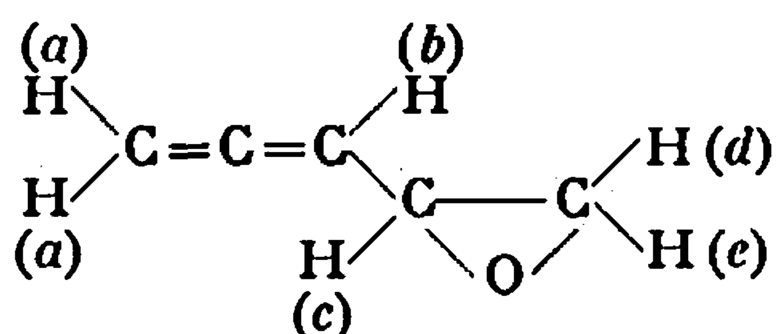
R—CH—CH—CH=C=CH_2 (époxyde : O pontant les deux premiers CH)

R.	H.	CH_3 (*trans*).	CH_3 (cis).	C_2H_5 (*trans*).	C_2H_5 (*cis*).
Isomère (%)	–	60	40	95	5
É (°C/mm Hg)	68/140	66/75		50/30	
n_D^{20}	1,4758	1,4661	1,4701	1,4649	1,4709
d_4^{20}	0,930	0,897	0,901	0,882	–
Spectre infrarouge :					
ν_{as} (>C=C=C<)	1960 (F)	1960 (F)	1960 (F)	1960 (F)	1960 (F)
ν (>C—C< époxyde)	1265 (m)	1253 (m)	1253 (m)	1251 (f)	1256 (f)
Autres bandes dues au système >C—C< (époxyde)	917 (F) 830 (F)	934 (F) 862 (F)	921 (F) 825 (F)	909 (F) 880 (F)	909 (F) 831 (F)
Spectre ultraviolet :					
Conc. ($M.l^{-1}$)	$18,75.10^{-4}$	$16,6.10^{-4}$	$12,8.10^{-4}$	$9,1.10^{-4}$	$7,95.10^{-4}$
λ_{max}, (ε) (éthanol)	212 mμ (550)	214 mμ (873)	216 mμ (953)	213 mμ (1186)	213 mμ (1400)
	–	–	–	228 mμ (1400)	230 mμ (1750)
	260 mμ (60)	–	265 mμ (150)	–	262 mμ (820)

Les structures sont confirmées par l'étude des spectres de R. M. N. en solution dans CCl_4 (T. M. S. comme référence interne) (8). Le tableau II

rassemble les valeurs des déplacements (exprimés en $\delta . 10^{-6}$) des divers types de protons.

TABLEAU II.

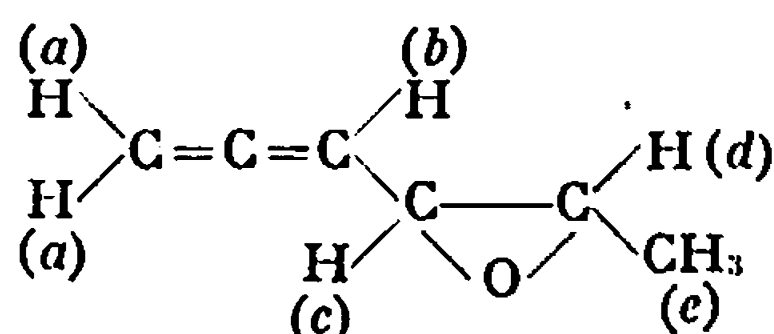


(a), (b) Massif à 4,86

(c) Multiplet à 3,25

(d) Quadruplet à 2,50
$J_{dc} = 5,6$ Hz
$J_{dc} = 2,6$ Hz

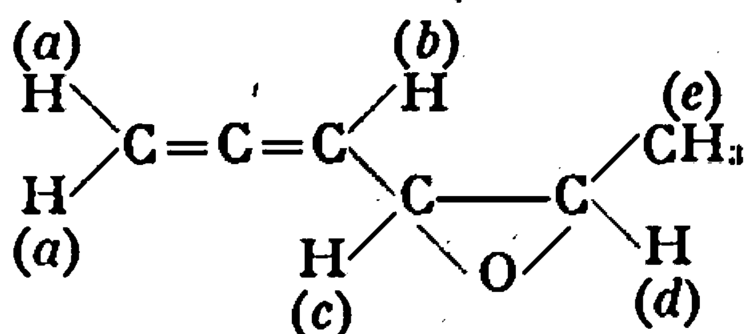
(e) Quadruplet à 2,80
$J_{ed} = 5,6$ Hz
$J_{ec} = 4$ Hz



(a), (b) Massif à 4,80

(c), (d) Multiplet à 2,78
$J_{dc} = 2,2$ Hz

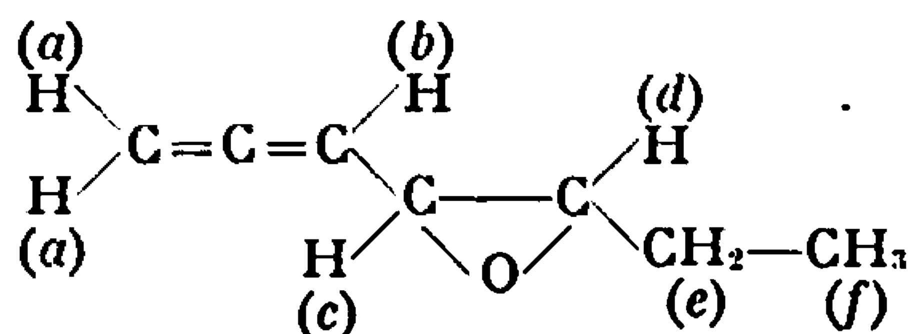
(e) Doublet à 1,28
$J_{ed} = 5,3$ Hz



(a), (b) Massif à 4,85

(c), (d) Multiplet à 3,10
$J_{dc} = 4,2$ Hz

(c) Doublet à 1,25
$J_{ed} = 5,4$ Hz



(a), (b) Massif à 4,86

(c) Multiplet à 3,00

(d) Multiplet à 2,86

(e) Multiplet à 1,51

(f) Triplet à 1,00

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3e éd., Longmans, London, 1956, p. 893.
(2) R. ADAMS, *Organic Reactions*, Wiley, New York, London, VII, 1960, p. 378.
(3) J. K. CRANDALL et W. H. MACHLEDER, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6037.
(4) M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 826.
(5) R. ADAMS, *Organic Reactions*, Wiley, New York, London, VII, 1960, p. 385.
(6) N. B. COLTHUP, L. H. DALY et S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1964, p. 273.
(7) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, London, Methuen et Co, p. 118.
(8) ROY H. BIBLE, *Interpretation of N. M. R. Spectra*, Plenum Press, New York, 1965, p. 37.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie CB-BG. section B,
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et réactivité de modèles simplifiés de diaza-15.16 stéroïdes.* Note (*) de MM. **Jean Lematre** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse totale de stéroïdes à noyau D pyrazolique est décrite. Ces composés appartiennent aux séries du diaza-15.16 gonaheptène-1.3.5(10).6.8.13(17).14 et du diaza-15.16 gonaheptène-1.3.5(10).6.8.13.16 diversement substitués dans les positions 15, 16 et 17; quelques réactions caractéristiques de ces composés sont décrites.

De petites variations dans la structure chimique d'un composé sont souvent liées à des modifications importantes de la nature et de l'intensité des propriétés physiologiques; le remplacement d'un ou plusieurs atomes de carbone du noyau stéroïdique par des hétéroéléments est très étudié actuellement; en particulier, des diaza-2.3 A-nor-stéroïdes ont été récemment obtenus par synthèse totale ([1]).

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de stéroïdes où le noyau D est un pyrazole diversement substitué.

L'addition du bromure de naphtyl-1 magnésium à un excès d'anhydride succinique conduit à l'acide naphtoyl-1 propionique (Rdt 65 %), F 129-130° ([2]) qui est réduit par la méthode de Clemmensen en acide naphtyl-1 butyrique, F 105-106° (litt. 106-107) ([2]).

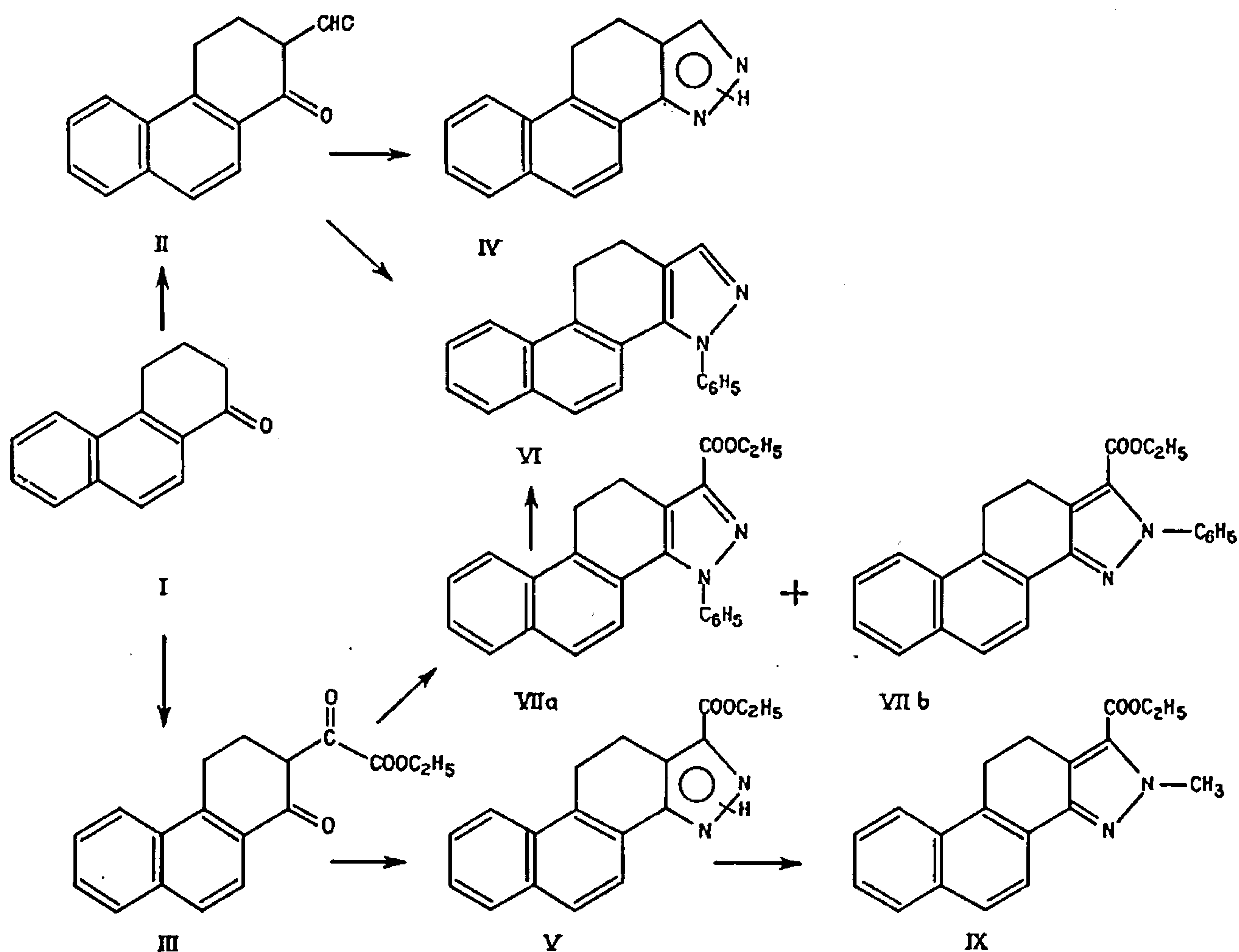
Cet acide est ensuite cyclisé par l'acide polyphosphorique en oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (I), F 97°.

L'action du formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium formyle la cétone (I) en position 2, ce qui conduit à l'oxo-1 formyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (II), F 84°. Ce composé, traité par l'hydrate d'hydrazine en solution dans un mélange à parties égales de benzène et d'éthanol, conduit avec un rendement de 80 % au pyrazole (IV), F 184°; analyse : $C_{15}H_{12}N_2$, calculé %, C 81,7; H 5,4; N 12,7; trouvé %, C 81,3; H 5,4; N 12,5. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : $\nu(NH) = 3460\ cm^{-1}$.

Par action de la phénylhydrazine sur (II) on n'obtient qu'un seul N-phénylpyrazole, F 136°; analyse : $C_{21}H_{16}N_2$, calculé %, C 85,1; H 5,4; N 9,4; trouvé %, C 85,0; H 5,6; N 9,6; deux structures sont possibles selon le sens de l'addition de la phénylhydrazine; le groupement phényle est fixé sur l'un des atomes d'azote, soit en 15, soit en 16; le produit obtenu étant unique, nous pensons qu'il possède la structure (VI) (substitution en 15) : il a été montré en effet dans des réactions analogues [([3]), ([4])] que l'azote β de la phénylhydrazine, plus nucléophile, réagit préférentiellement avec la fonction aldéhyde; il faut remarquer également que la fonction cétonique est désactivée par sa conjugaison avec le système aromatique. De plus, en R.M.N., le groupement phényle en 15 exerce un effet de blindage sur le proton en 7, qui apparaît sous forme d'un doublet centré à

2,95 τ ($J_{6,7} = 8,5$ Hz), à des champs plus forts que le reste du massif dû aux protons aromatiques; on retrouve cet effet dans (VII *a*) et (VIII); il n'apparaît pas dans les autres exemples.

L'action de l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium sur l'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (I) permet d'obtenir l'éthoxalyl-2 oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (III), F 92°; analyse : $C_{18}H_{16}O_4$, calculé %, C 73,0; H 5,4; trouvé %, C 73,0; H 5,5.



La phénylhydrazine réagit sur ce composé en donnant un mélange de deux N-phényl-carbéthoxy-17 pyrazoles; la séparation de ces deux isomères par chromatographie sur colonne d'alumine permet d'isoler, après élution à l'aide de benzène, environ 5 % d'un composé (F 130°), moins retenu, et 95 % d'un composé F 194°; les caractéristiques spectrales des deux substances sont très voisines. Spectre infrarouge : ν(CO ester) = 1715 cm^{-1}. La comparaison des spectres de R.M.N., très voisins, permet d'observer pour le composé F 130°, en solution deutério chloroformique, un déplacement de 11 Hz vers les champs forts des signaux dûs aux groupements méthyle et méthylène de la fonction carbéthoxy en 17 (le triplet est centré à 8,77 τ et le quadruplet à 5,70 τ). De plus, le spectre R.M.N. du composé F 194° montre un doublet centré à 3,10 τ

qu'on ne retrouve pas dans le spectre de son isomère; nous en déduisons que le composé F 194° a la structure (VII *a*), où le groupement phényle est fixé en 15 et exerce un effet de blindage sur le proton en 7; ceci corrobore ce qui a été rencontré en série non carbéthoxylée (VI). Nos résultats sont également en accord avec les valeurs données par Elguero, Jacquier et Tien Duc pour les carbéthoxy-3 pyrazoles N-arylés ([5]); analyse de (VII *a*) : $C_{24}H_{20}N_2O_2$, calculé %, C 78,2; H 5,4; N 7,6; trouvé %, C 77,9; H 5,4; N 7,6. Remarquons également que le composé (VII *a*) possède un spectre ultraviolet présentant un net effet hypochrome par comparaison avec celui de (VII *b*); le phényl placé sur l'azote 15 ne peut être coplanaire avec le cycle pyrazolique, ce qui entraîne une inhibition stérique de résonance.

	log ε.	
λ_{max} (mμ).	(VII *a*).	(VII *b*).
218	4,49	4,54
250	4,54	4,67
310	4,10	4,31
343	3,11	3,75

La saponification de (VII *a*) par la potasse méthanolique permet l'obtention du carboxy-17 phényl-15 gonaheptène-1.3.5(10).6.8.13.16, F 280°; analyse : $C_{22}H_{16}O_2N_2$, calculé %, C 77,6; H 4,7; N 8,2; trouvé %, C 77,3; H 4,9; N 8,2. La décarboxylation de cet acide par chauffage à 300° donne un produit identique à (VI).

Nous attribuons la structure (VII *b*) au composé F 130° : le groupement phényle est fixé sur l'azote en 16; si l'on n'observe plus en R.M.N. d'effet de proximité avec le noyau B, on note par contre une interaction avec la fonction ester, analogue à celle indiquée par Jacquier et Maury ([6]) dans les méthyl-5 polyméthylène-3.4 pyrazoles N-arylés.

Le traitement par l'hydrate d'hydrazine de l'éthoxalylphénanthrone (III) en solution dans un mélange de benzène et d'éthanol conduit à un carbéthoxy-pyrazole non substitué sur l'azote (V), F 234°; analyse : $C_{18}H_{16}N_2O_2$, calculé %, C 73,9; H 5,5; N 9,5; trouvé %, C 73,6; H 5,4; N 9,4. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν(NH) = 3 440 cm^{-1}; ν(CO ester) = 1710 cm^{-1}.

L'alkylation du carbéthoxy pyrazole (V) par l'iodure de méthyle en présence d'éthylate de sodium donne un dérivé méthylé (IX), F 132-133°; analyse : $C_{19}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 74,5; H 5,9; N 9,1; trouvé %, C 74,3; H 6,0; N 8,9. Spectre infrarouge : ν(CO ester) = 1710 cm^{-1}. Remarquons que la même tentative d'alkylation réalisée sur le pyrazole (IV) échoue, ce qui met en évidence l'influence nécessaire du groupement carbéthoxy; nous en déduisons que le groupement méthyle s'est fixé sur l'azote 16, en α de la fonction ester; de plus, notons que selon Elguero et Jacquier ([5]), il est possible de déterminer la position du méthyle d'un pyrazole par

R.M.N. : dans notre cas le signal correspondant se manifeste à 5,80 τ, ce qui est en accord avec la valeur (5,89 τ) donnée pour le diméthyl-1.3 carbéthoxy-5 pyrazole, alors que dans le diméthyl-1.5 carbéthoxy-3 pyrazole, le signal apparaît à un champ plus élevé (6,14 τ).

(*) Séance du 19 juin 1967.

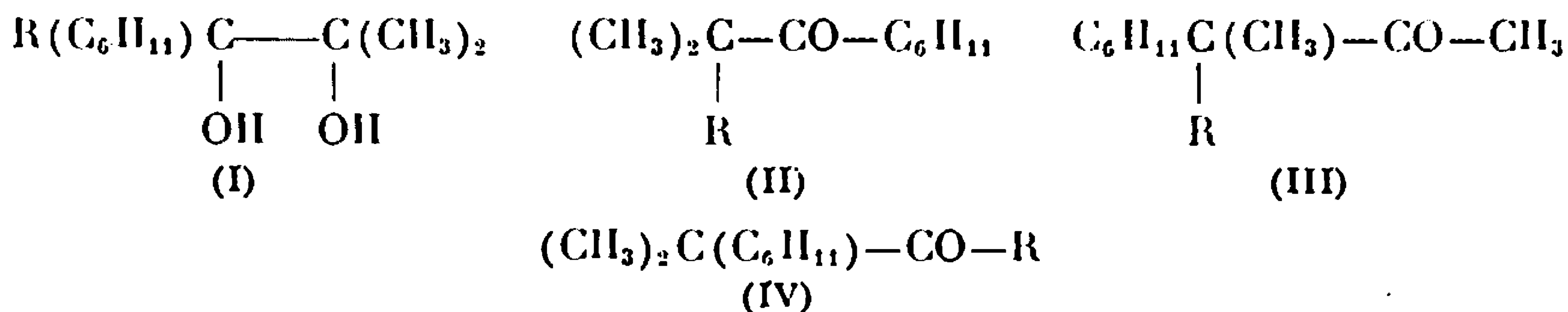
(1) G. Lehmann, H. Wehlan et G. Hilgetad, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 123-124.
(2) R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1125.
(3) L. Claisen, *Ann. Chem.*, 278, 1894, p. 261.
(4) L. Bardou, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 289.
(5) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tienduc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.
(6) R. Jacquier et G. Maury, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 316.

*(Service de Chimie organique,
Collège Scientifique Universitaire,
Chemin de Villeneuve, Perpignan, Pyrénées-Orientales.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de cétones et influence de la température sur la transposition de propanediols-2.3 substitués.* Note (*) de MM. **Georges Gros**, **Louis Giral**, Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

Les méthyl-2 cyclohexyl-3 propanediol-2.3 et méthyl-2 cyclohexyl-3 phényl-3 propanediol-2.3 se transposent dans H_2SO_4 en mélanges de cétones dont les proportions varient avec la température de réaction. Ces variations sont dues aux isomérisations des cétones formées au cours de la transposition pinacolique qui intervient seule à 0°. De nouveaux exemples de transposition de cétones sont décrits.

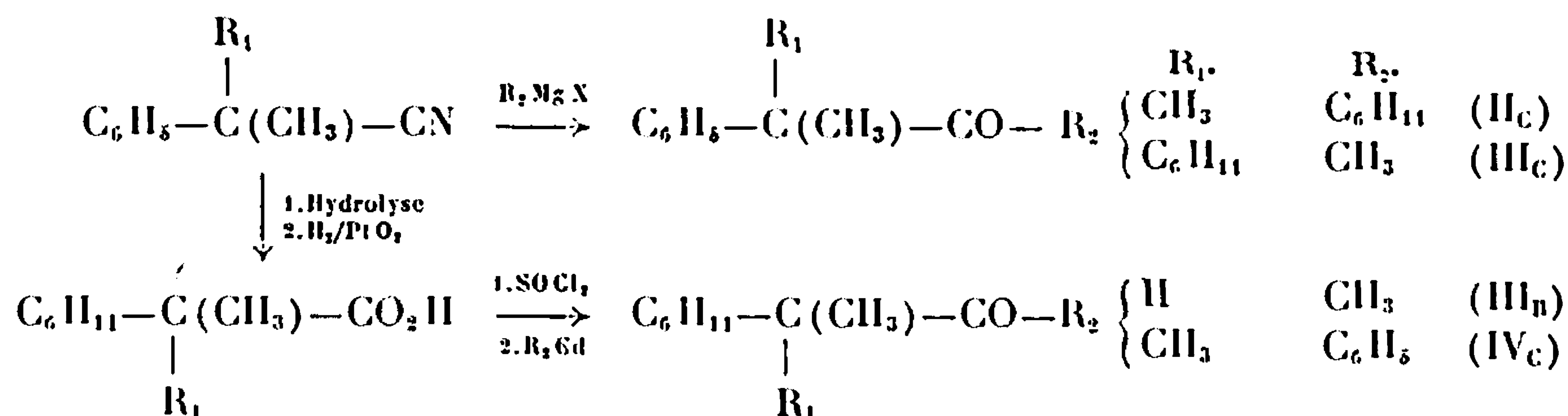
Nous avons montré (1) que la transposition pinacolique du méthyl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 (I_A) en présence d'acide sulfurique concentré est influencée par la température. Les variations observées ne paraissent pas dues à une attaque par l'agent de transposition s'orientant suivant la température vers l'un ou l'autre des hydroxyles du glycol mais plutôt à une isomérisation concomitante des cétones normalement formées au cours de la transposition pinacolique. Ce point de vue est confirmé par l'étude des transpositions du méthyl-2 cyclohexyl-3 propanediol-2.3 (I_B) et du méthyl-2 cyclohexyl-3 phényl-3 propanediol-2.3 (I_C). Ces dérivés ont été préparés avec des rendements de 90 % à partir de l'hydroxy-1 isopropylcyclohexylcétone (2) : le glycol (I_B) (F 99°) par réduction au moyen d'aluminohydrure de lithium, le glycol (I_C) (F 97°) par addition de bromure de phénylmagnésium.



(A) $R = CH_3$; (B) $R = H$; (C) $R = C_6H_5$.

Pour étudier par chromatographie en phase gazeuse les mélanges résultants de la transposition des diols (I_B) et (I_C), nous avons effectué la synthèse des cétones (II), (III), (IV). On obtient (II_B) (2) dans l'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur l'isobutyronitrile, (II_C) et (III_C) dans l'addition d'un organomagnésien au nitrile résultant de l'alcoylation convenable [(1), (3)] du phényl-2 propionitrile (4). Les cétones (III_B) (5) et (IV_C) proviennent de la condensation d'un organocadmien sur le chlorure

de l'acide issu de l'hydrolyse et de l'hydrogénation catalytique du phényl-2 propionitrile ou de son homologue méthylé.



Les rendements d'obtention ainsi que les caractéristiques des cétones non encore décrites sont résumés ci-dessous.

Cétone.	Rdt (%).	Ébullition mm.	Ébullition °C.	Oxime F(°C).	2.4-DNP. F(°C).	C=O(cm⁻¹) (solvant CCl_4).
(II_C).......	50	10	120	178	Néant	1712
(III_C).......	86	5	131	148	168	1712
(IV_C).......	70	20	155	178	143	1684

Lorsqu'on effectue la transposition pinacolique du glycol (I_B) en laissant au contact 0,013 mole de diol et 30 g d'acide sulfurique $d = 1,83$ pendant 30 mn à 0 ou à 100° on isole les mélanges de cétones (II_B) et (III_B) indiqués ci-dessous mais pas d'aldéhyde (IV_B).

TABLEAU I.

Température (°C).	Rdt (%).	Composition du mélange réactionnel (%). (II_B).	(III_B).
0...........	90	79	21
100...........	80	37	63

Pour expliquer ces variations, nous avons vérifié que dans les mêmes conditions, les cétones (II_B) et (III_B) sont stables à 0°. A 100° elles s'isomérisent l'une en l'autre. L'étude cinétique de cette transposition, effectuée comme pour la tertiobutylcyclohexylcétone [1], prouve l'existence de l'équilibre $(II_B) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (III_B)$. Nous n'avons pu déterminer la constante de cet équilibre par suite de la dégradation des cétones qui devient importante après 2 h de chauffage. La réaction suit une loi de vitesse apparente du premier ordre en cétone de départ avec des constantes à 100° : $k_1 = 32.10^{-3}\,mn^{-1}$, $k_{-1} = 6,4.10^{-3}\,mn^{-1}$. Comme dans l'isomérisation de l'isopropylphénylcétone [6] l'isomère acétylé (III_B) se forme préférentiellement.

Il apparaît donc qu'à 0° seule la transposition pinacolique du glycol (I_B) est responsable des pourcentages de cétones indiqués dans la première

ligne du tableau I. On peut alors supposer qu'à 100°, (I_B) donne rapidement le même mélange cétonique qui évolue ensuite pour atteindre la composition indiquée dans la deuxième ligne du tableau I. S'il en est bien ainsi, ces résultats doivent être prévus à partir de l'étude cinétique précédente. En effet, compte tenu d'une équation de vitesse du premier ordre [1] et des valeurs de k_1 et de k_{-1}, un mélange constitué de 79 % de (II_B) et 21 % de (III_B) doit théoriquement fournir après 30 mn 36 % de (II_B) et 64 % de (III_B). Ce calcul est bien en accord avec les résultats de la deuxième ligne du tableau I. Il est confirmé par l'évolution notée expérimentalement quand on soumet ce même mélange à un chauffage à 100° pendant 30 mn en présence d'acide sulfurique. Tout se passe comme si les variations

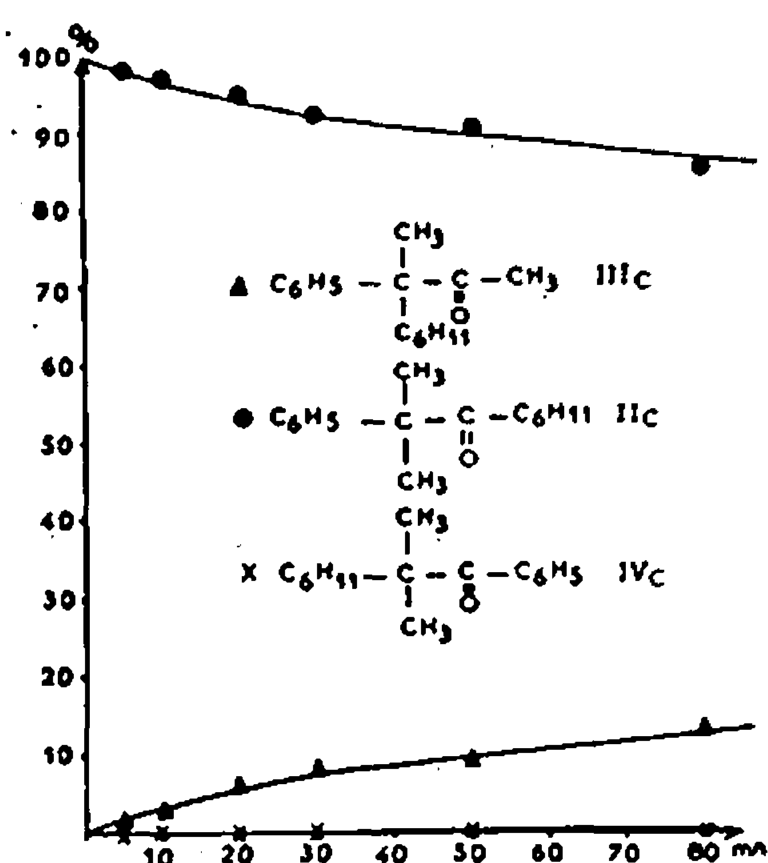


Fig. 1.

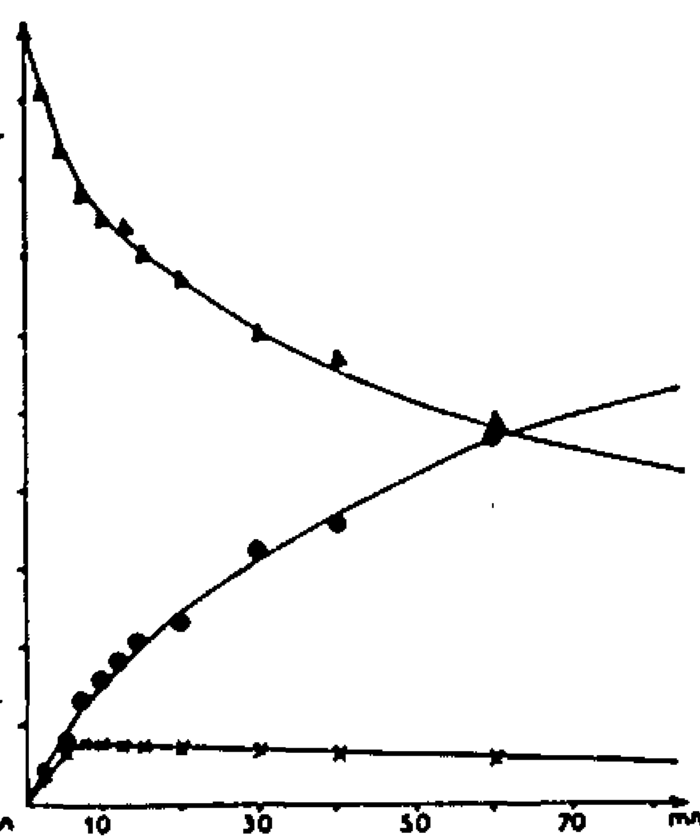


Fig. 2.

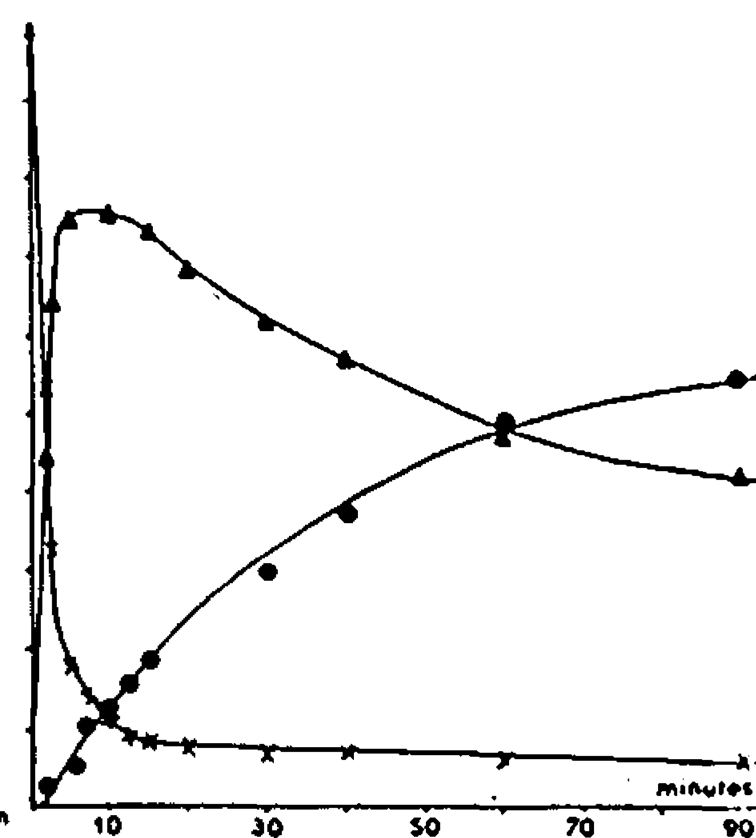


Fig. 3.

observées au cours de la transposition du glycol (I_B) en fonction de la température sont dues à une isomérisation de cétone en cétone qui se superpose à la transposition pinacolique.

Nous avons également étudié l'influence de la température sur la transposition du glycol (I_C) comme dans le cas du diol (I_B), mais pour minimiser les dégradations, nous n'avons pas dépassé 60°. Les résultats observés sont consignés dans les deux premières lignes du tableau II.

Tableau II.

Produit.	Température (°C).	Temps (mn).	Rdt (%).	Composition du mélange réactionnel (%). (II_C).	(III_C).	(IV_C).
(I_C)	0	30	90	95	5	0
(I_C)	60	30	90	89	10	1
(II_C) + (III_C)	60	30	90	88	11	1

Dans les mêmes conditions opératoires, les diverses cétones (II_C), (III_C), (IV_C) restent inchangées à 0° mais s'isomérisent l'une en l'autre à 60°. Les figures 1, 2 et 3 représentent l'évolution que subit en fonction

du temps chacune des cétones (II_c), (III_c) et (IV_c) sans dégradation importante.

La figure 3 montre que la cétone conjuguée (IV_c) se transpose rapidement en composé non conjugué (III_c) qui s'isomérise à son tour en donnant (II_c). Les trois figures font de plus ressortir, pour les conditions opératoires utilisées, l'ordre croissant de stabilité (IV_c), (III_c), (II_c).

Si l'on examine la transposition du diol (I_c) à la lumière des observations précédentes, il ressort qu'à 0° la transposition pinacolique est seule responsable des pourcentages indiqués dans la première ligne du tableau II. Pour prouver la superposition dans la réaction effectuée à 60° de la transposition pinacolique et de l'isomérisation des cétones ainsi formées, nous avons étudié le comportement dans les mêmes conditions réactionnelles d'un mélange de 95 % de cétone (II_c) et 5 % de (III_c). Les résultats expérimentaux indiqués dans la dernière ligne du tableau II sont tout à fait en accord avec ceux relatifs à la transposition du diol à 60°.

L'ensemble des observations que nous venons de rapporter confirme donc bien le point de vue que nous avons rappelé au début de cette Note.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) G. GROS, L. GIRAL, G. CAUQUIL et J. ROUZAUD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1097.
(2) J. ROUZAUD, G. CAUQUIL et L. GIRAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2908.
(3) E. ANGELESCU, G. VASILIU et S. RADVAN, *Bull. Soc. chim. Roumaine*, 1938, p. 243.
(4) R. DELABY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 886.
(5) A. W. BURGSTAHLER et I. C. NORDIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 198.
(6) C. MONPETIT, L. GIRAL et J. ROUZAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4142.
(7) J. C. JUNGERS, *Cinétique chimique appliquée*, Technip, 1958, p. 127.

(Laboratoire d'Études des Intermédiaires réactionnels et des Mécanismes des Réactions, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 29 mai 1967.)

Note présentée le 3 mai 1967, de MM. *Raoul Pinel* et *Yves Mollier*, (dithiole-1.2 ylidène-3) 4-cyclohexadiénones :

Page 1770, 5e ligne, *au lieu de* forme limite (III), *lire* forme limite (IV).
» » 6e ligne, numérotation des formules, *au lieu de* (III), *lire* (IV) et *au lieu de* (IV), *lire* (III).



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalies dans la résistivité électrique et la viscosité du sodium liquide entre* 103 *et* 105°C. *Conséquences sur les cinétiques d'oxydation de ce métal dans l'oxygène et la vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Georges Cornec**, **Raymond Darras**, **Jacques Sannier** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

La résistivité du sodium décroît brusquement entre 103 et 105°C, sa valeur minimale étant atteinte à 104°C : à cette température, elle retrouve la même valeur qu'à 0°C. Simultanément, dans le même domaine très étroit de températures, sa viscosité augmente de façon tout aussi anormale.
Ces deux anomalies apparaissent en étroite corrélation avec les singularités précédemment constatées dans les cinétiques d'oxydation du sodium par l'oxygène sec et la vapeur d'eau, également entre 100 et 110°C.

Nous avons observé précédemment [(1), (2)] que les cinétiques d'oxydation du sodium dans l'oxygène et la vapeur d'eau présentent des singularités tout à fait analogues, faisant supposer l'existence d'une modification de la structure du métal liquide entre 100 et 110°C.

Afin d'éprouver la validité de cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier spécifiquement les variations de la résistivité et de la viscosité du sodium dans cet intervalle particulier de températures, aucune donnée précise ne s'étant avérée disponible à cet égard.

1. Résistivité. — La cellule de mesure (*fig.* 1) comporte quatre électrodes en tungstène et une double paroi permettant d'assurer son chauffage au moyen d'une circulation d'huile. La filtration du sodium à sa température de fusion, son introduction dans la cellule et le scellement de cette dernière sont effectués sous vide.

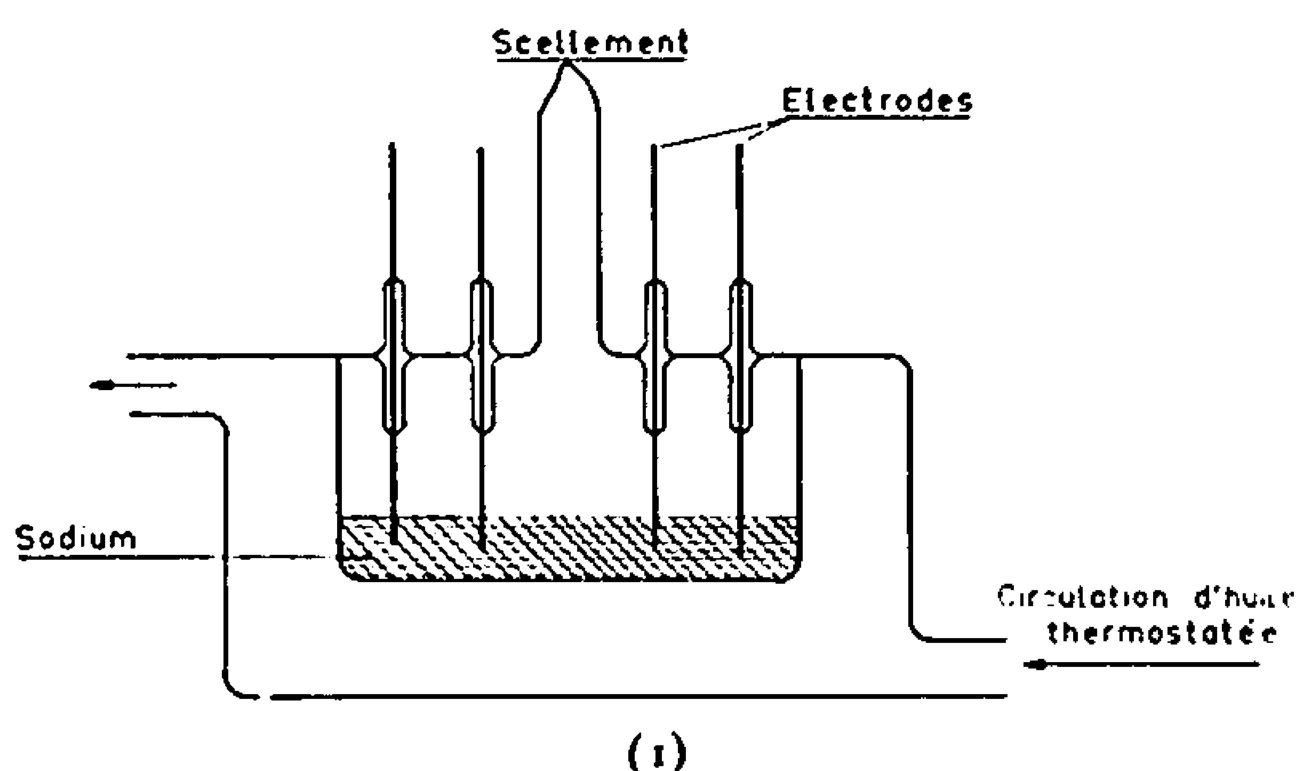
Comme dans les deux études précédentes [(1), (2)], le sodium ainsi mis en œuvre titre au moins 99,97 %, comme le montre l'analyse de ses principales impuretés :

Élément	Al.	Ca.	Cr.	Fe.	K.	Mn.	Ni.	O_2.
Concentration (millionièmes)	10	20	10	10	200	5	10	<10

La variation de la résistivité en fonction de la température a été déterminée en utilisant la technique du pont double de Thomson (*fig.* 2), qui est particulièrement adéquate, en raison de la faible résistivité du sodium. Celui-ci étant porté à la température de 60°C, le pont est équilibré au moyen des résistances MNPQ.

La température θ du sodium est alors élevée régulièrement d'environ un degré par minute jusqu'à 110°C, et le déséquilibre du pont de mesure qui en résulte est suivi au moyen d'un enregistreur potentiométrique G, de résistance intérieure élevée (500 Ω). Dans ces conditions, l'intensité ΔI reste toujours très faible (de l'ordre de 10^{-6} A) devant l'intensité I du courant traversant le sodium (de l'ordre de 1 A), et le calcul montre que la tension V, mesurée entre A et B, est très sensiblement proportionnelle à la variation de résistance du sodium : $\Delta R = R_{\theta} - R_{60°C}$.

Cela étant, la figure 3 représentant la variation de V, et donc de ΔR, entre 60 et 110°C, fait apparaître une diminution brutale et importante de la résistivité du sodium entre 103 et 105°C, dont la valeur minimale est atteinte pour la température de 104°C.



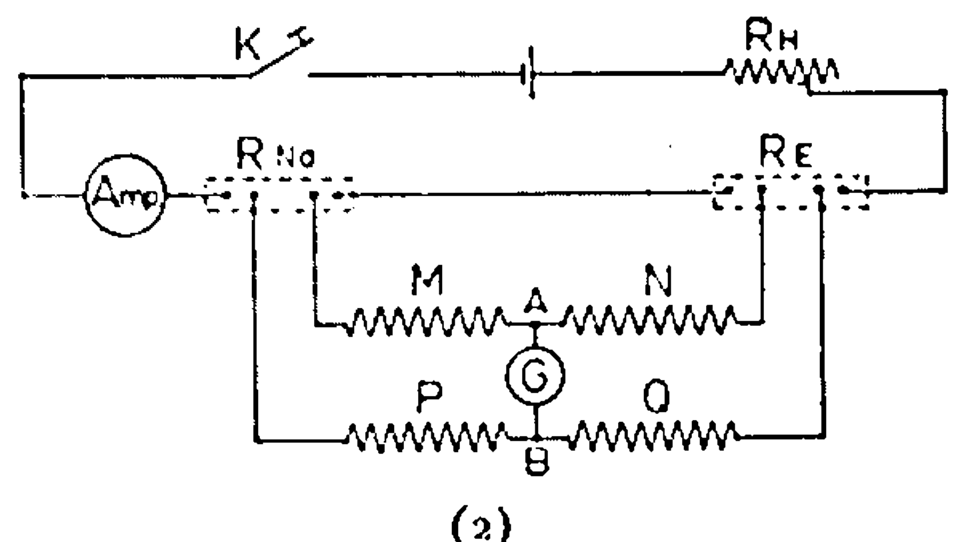


Fig. 1. — Cellule de mesure de résistivité.

Fig. 2. — Schéma du pont double de Thomson.

Mais si cette technique convient très bien, en raison de sa sensibilité, pour suivre la variation de la résistivité, elle ne permet malheureusement pas d'en déterminer la valeur absolue. En effet, par suite de la géométrie particulière de la cellule, le coefficient l/s qui relie la résistance R à la résistivité ρ est incalculable directement. Nous avons dû recourir à une méthode indirecte qui consiste à remplacer le sodium de la cellule par un volume rigoureusement identique de mercure tridistillé, dont la résistivité est bien connue, et à en déterminer la résistance, toujours au moyen du pont double de Thomson, mais cette fois à l'équilibre. Comme les deux métaux occupent successivement le même espace, on peut considérer que les lignes de courant sont identiques dans les deux cas, ce qui permet de poser directement :

$$\rho_{Na} = \rho_{Hg} \frac{R_{Na}}{R_{Hg}},$$

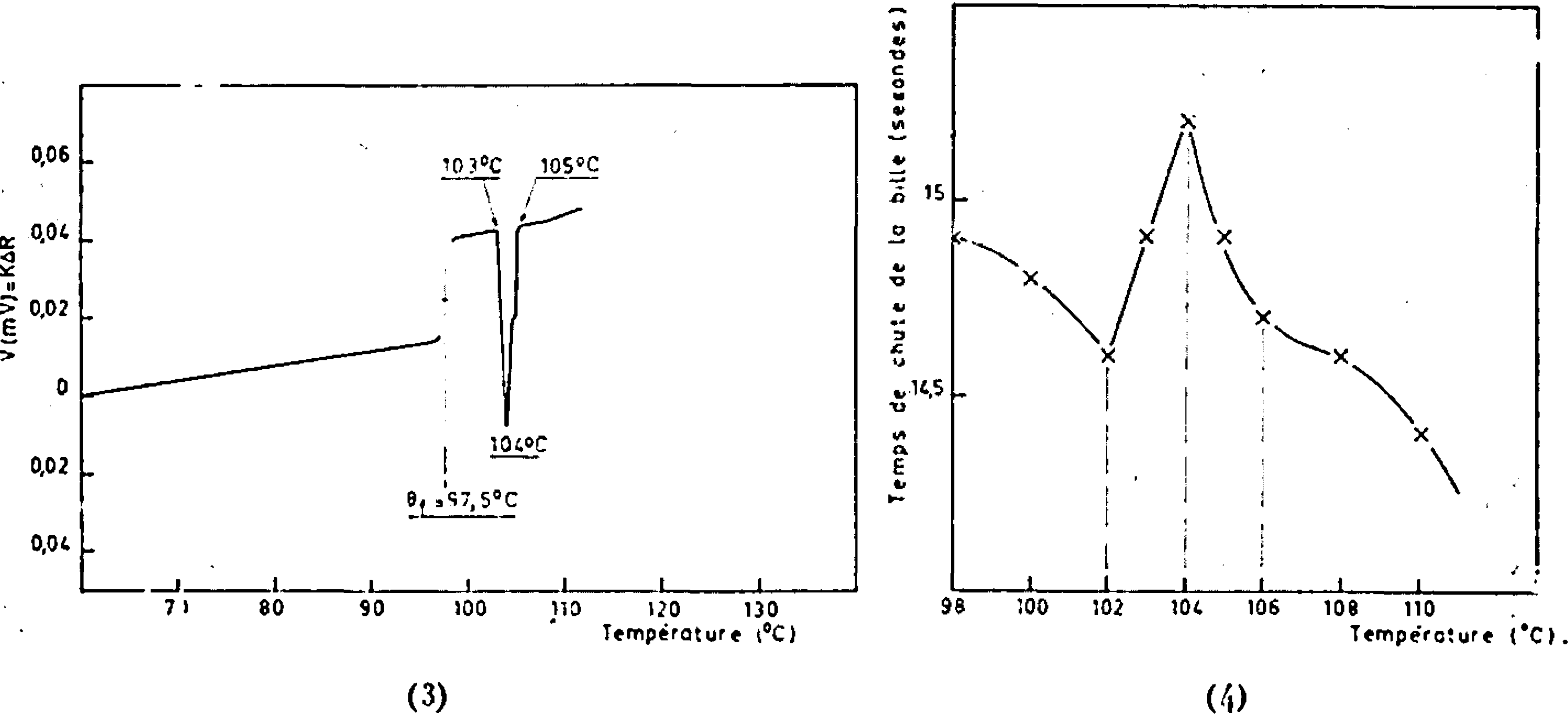
R_{Na} et R_{Hg} étant respectivement les résistances de la cellule remplie de sodium et de mercure.

Cela étant, il a été possible de déterminer les valeurs de la résistivité du sodium à différentes températures, comme l'indique le tableau suivant,

les nombres affectés d'un astérisque ayant été obtenus par interpolation :

Température (°C)	ρ_{Hg} ($10^{-6}\,\Omega.cm^{-1}$).	R_{Hg} (Ω).	R_{Na} (Ω).	ρ_{Na} ($10^{-6}\,\Omega.cm^{-1}$).
60	99,0	0,0400	0,0020	5,0
80	101,5	0,0408	0,0023	5,8
96	102,7	0,0414*	0,0026	6,5
100	103,4	0,0416	0,0036	9,0
104	104,0	0,0417*	0,0017	4,3
106	104,5	0,0418*	0,0038	9,5
110	104,9	0,0420*	0,0039	9,7
120	105,3	0,0425	—	—

Ces valeurs, exception faite évidemment de celle qui se rapporte à la température de 104°C, sont en très bon accord avec les données de la littérature [3]. On remarque en particulier que la résistivité du sodium reprend à 104°C la même valeur qu'à 0°C.



(3) (4)

Fig. 3. — Variation de la résistance du sodium en fonction de la température.

Fig. 4. — Variation du temps de chute de la bille du viscosimètre en fonction de la température du sodium.

2. Viscosité. — Des mesures relatives de viscosité ont été effectuées dans l'intervalle de températures de 100 à 110°C, en mesurant le temps de chute d'une sphère d'acier dans un viscosimètre à bille. Celui-ci était constitué par un tube de verre pyrex à double paroi permettant de chauffer l'ensemble au moyen d'une circulation d'huile thermostatée. Le remplissage en sodium était effectué dans les mêmes conditions opératoires que pour les essais de résistivité.

La figure 4 représente la variation du temps de chute en fonction de la température du sodium. On constate, entre 102 et 106°C, une augmentation anormale de la viscosité de ce métal, dont la valeur maximale correspond encore à la température de 104°C.

Les anomalies ainsi mises en évidence dans certaines propriétés physiques du sodium à l'intérieur d'un domaine de températures très étroit, à savoir une diminution de résistivité et une augmentation simultanée de viscosité très brusques, impliquent que le métal liquide subit alors une modification de structure importante.

Or, dans la même zone de températures, les cinétiques d'oxydation du sodium dans l'oxygène sec et la vapeur d'eau présentent elles-mêmes des anomalies très prononcées, caractérisées par une diminution brutale des vitesses de réactions respectives [(1), (2)].

Il se dégage donc une corrélation évidente entre les deux groupes d'anomalies affectant d'une part les propriétés physiques et d'autre part les propriétés physicochimiques du sodium considérées. De sorte que, comme nous l'avions suggéré précédemment, la décroissance singulière des vitesses de réactions du sodium avec l'oxygène ou la vapeur d'eau entre 100 et 110°C doit bien trouver son origine dans un changement de structure du métal liquide lui-même.

Les résultats expérimentaux dont nous disposons actuellement ne permettent pas de préciser la nature exacte de ce changement de structure. En tout cas, d'après ce qui précède, il se manifeste par l'apparition d'un état plus ordonné, qui pourrait notamment prendre la forme d'une association des atomes de sodium.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) G. Cornec et J. Sannier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 57.
(2) G. Cornec et J. Sannier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 137.
(3) *Liquid Metals Handbook*, TID 5277 (États-Unis), 1955, p. 28.

(Commissariat à l'Énergie atomique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette*, Essonne
et *Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Chimie générale A,*
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mode de propagation de la réaction de sulfuration par* H_2S *gazeux du chlorure cuivreux donnant la chalcosine aux dépens de la phase solide originelle.* Note (*) de M. **Gérard Jeannin**, Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

La marche de la sulfuration en fonction du temps est traduite, comme celle du chlorure de nickel, par une courbe sigmoïde bien que les types cristallographiques de ces chlorures soient différents. Des observations microscopiques directes ont permis d'en donner une interprétation d'après le modèle de Prout et Tompkins, en révélant l'aspect des germes se développant dans la matrice originelle.

Après avoir établi (¹) que la sulfuration du chlorure de nickel par le gaz sulfhydrique s'exprimait en fonction du temps par une loi sigmoïde et s'interprétait par un modèle de type Prout et Tompkins quelle que soit la texture de l'échantillon, nous nous sommes proposé d'examiner si la structure cristalline n'était pas un facteur déterminant pour orienter la marche de la réaction vers tel ou tel type de loi. Alors que le chlorure de nickel possède une structure feuilletée du type $CdCl_2$, nous avons choisi le chlorure cuivreux, dont la structure à température peu élevée est du type de la blende. La croissance des germes par pénétration paraît *a priori* plus improbable dans une matrice de ce type que dans une structure feuilletée. Nous avons cependant constaté que la marche de la réaction s'exprime encore par une courbe sigmoïde comme dans le cas du chlorure de nickel. Cette loi n'est pas non plus modifiée par les changements de texture de l'échantillon, comme il ressort de la comparaison des résultats dans les conditions suivantes :

a. Échantillon de chlorure cuivreux pulvérulent purifié par sublimation : taille moyenne des particules après tamisage : 30 μ.

b. Cristaux uniques sous forme de tétraèdres de 1,5 mm d'arête, obtenus par cristallisation d'une solution chlorhydrique.

c. Cristaux uniques, en plaquettes correspondant à la croissance privilégiées du plan 110 par sublimation à 460°C.

Sous $P(H_2S) = 20$ torr, la vitesse de la réaction est appréciable dès 12°C dans le cas *a* et dès 28°C dans les cas *b* et *c*. Dans les trois cas, le sulfure obtenu est la phase stable à la température ambiante : la chalcosine α orthorhombique.

Les courbes sigmoïdes représentant la marche de la réaction en fonction du temps possèdent dans chaque cas un point d'inflexion au degré d'avancement $\xi = 0,5$ et une transformée linéaire d'équation $\log \xi/(1 - \xi) = f(t)$. Nous allons donner les arguments expérimentaux qui permettent d'interpréter effectivement cette forme de loi d'après un modèle de type Prout et Tompkins supposant le développement de la phase solide finale en chaînes ramifiées dans la matrice originelle.

1° La forme géométrique des grains n'a pas d'influence notable sur la forme de la courbe de marche globale de la réaction.

2° La surface spécifique de l'échantillon subit une forte augmentation sous l'effet de la transformation (0,15 à 1,87 m^2/g dans le cas de CuCl pulvérulent; 0,016 à 2,50 m^2/g dans le cas des tétraèdres) ce qui suppose une grande fragmentation.

3° Les observations conjuguées par microscopie optique (*fig.* 1), microscopie électronique sur répliques (*fig.* 2) et microscopie électronique à balayage (*fig.* 3) permettent de suivre le mode de propagation des germes vers l'intérieur du cristal originel depuis les points d'attaque superficiels :



Fig. 1.

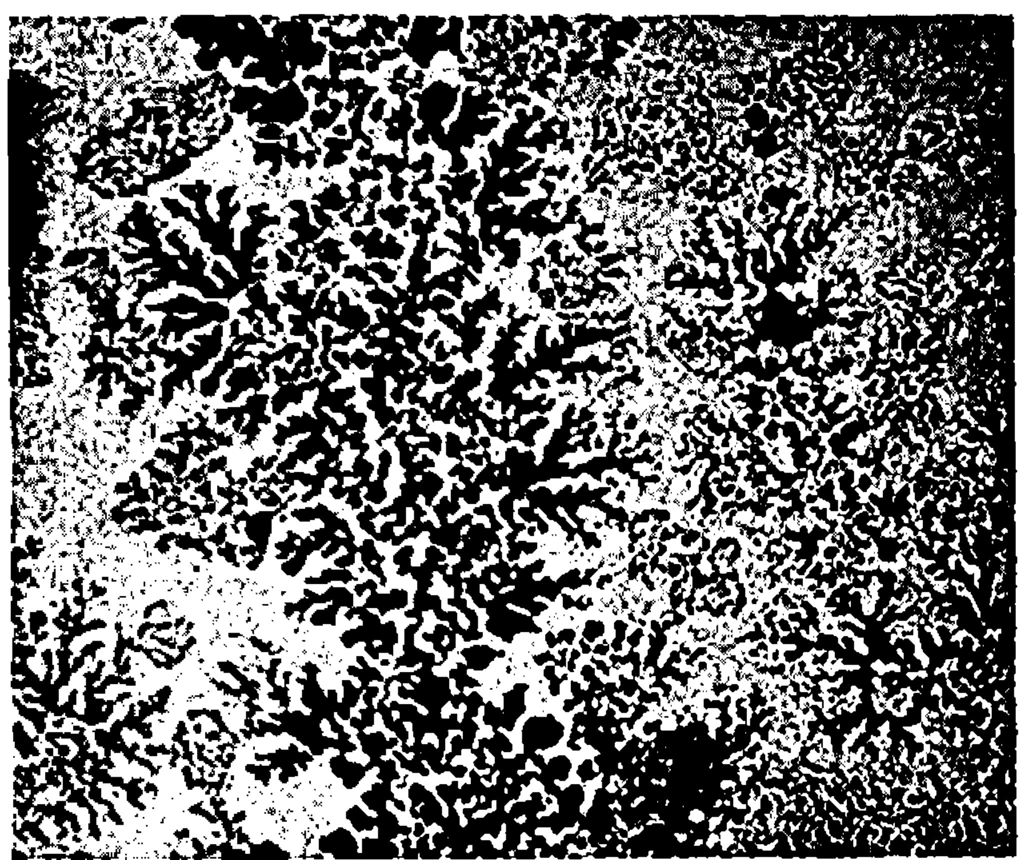


Fig. 2.

Fig. 1. — Face 111 d'un tétraèdre, partiellement attaqué. Microscope optique. (G × 40.)

Fig. 2. — Plaquettes sublimées (plan 110) partiellement attaquées. Microscope électronique sur répliques. (G × 2 000.)

a. Les défauts superficiels : crevasses, aspérités, microfissures, affleurements d'inclusions et de terrasses (*fig.* 2) jouent le rôle de sites de germination potentielle.

b. Les surfaces internes résultant des imperfections de croissance constituent les zones de pénétration rapide. Ces zones sont révélées par dissolution dans l'acide chlorhydrique du chlorure non transformé (*fig.* 3) laissant apparaître des lamelles enchevêtrées de sulfure.

c. Aux degrés d'avancement élevés, les ramifications des germes se développent dans des îlots de matière les plus résistants restant à transformer entre ces zones de pénétration rapide à la faveur de tous les types d'imperfections cristallines et sans doute également par les fissures et écartements de plans cristallins sous l'effet des contraintes régnant aux interfaces.

C'est un autre fait important que la répartition initiale des germes sur les faces 111 des tétraèdres comme sur les plans 110 des lamelles est très

hétérogène et que les temps de latence diffèrent aussi d'un cristal à l'autre. Cette hétérogénéité, facile à observer en raison de la lenteur de la germination superficielle se répercute sur la forme de la courbe de marche globale enregistrée en utilisant un petit nombre de cristallites : deux ou trois par exemple (II, *fig.* 4). Une plus grande régularité est obtenue avec une dizaine de cristallites (I, *fig.* 4). Ce n'est donc qu'en expérimentant sur un ensemble de microcristaux assez nombreux que, statistiquement, les courbes de marche globale tendent vers une forme moyenne interprétable en raisonnant sur un modèle abstrait nécessairement simplifié [(2), (3), (4)] et c'est sans doute en cela que réside l'un des principaux



Fig. 3.

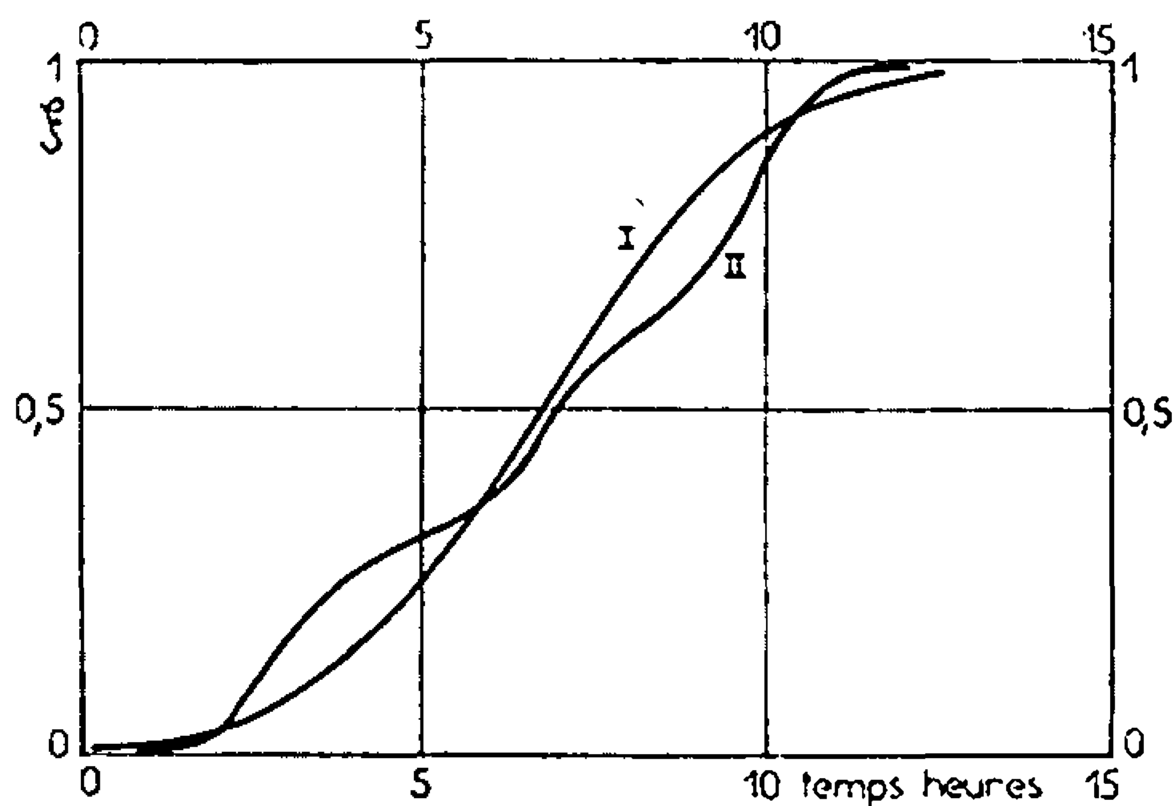


Fig. 4.

Fig. 3. — Plans enchevêtrés de sulfure cuivreux formé par attaque partielle d'un tétraèdre monocristallin. Stéréoscan (G × 2 400.)

Fig. 4. — Courbes $\xi = f(t)$ à 29°C, P_{H_2S} = 20 torr. II sur 3 tétraèdres; I sur 10 tétraèdres.

avantages du travail sur solides divisés. Toutefois, même dans les cas les plus favorables et en utilisant les meilleures abaques (5) il est assez vain d'attendre de la forme de la courbe de marche globale mieux qu'une présomption en faveur de tel ou tel modèle. La conjugaison des moyens d'observation microscopique les plus élaborés paraît indispensable pour faire un choix.

En conclusion, ni le mode de développement des germes de la phase solide finale, ni la forme de la marche globale ne paraissent être déterminés *a priori* par le type de structure cristalline de la phase originelle.

Dans notre cas, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste à admettre que, par réaction interfaciale, les ions Cl^- du réseau primitif réagissent avec les H adsorbés en libérant HCl et les électrons nécessaires pour ioniser les atomes de soufre adsorbés qui se substituent aux ions Cl^- en passant dans le réseau. Bien que le coefficient d'expansion soit légèrement

supérieur à l'unité ($\Delta = 1{,}02$) ce qui n'interdirait pas la constitution d'une couche protectrice, le processus ci-dessus envisagé ne paraît pas pouvoir se poursuivre comme dans le cas de la sulfuration de l'oxyde (1) par migration d'ions Cl^- à travers le réseau du sulfure formé sans doute parce que la condition que nous avons établie (6) dans le cas des oxydes ne peut ici se réaliser. Corrélativement, la migration des ions Cu^+ se trouve aussi bloquée. La poursuite de la réaction exige donc celle du seul processus interfacial afin de réunir les conditions locales de sursaturation du réseau de CuCl en S^{--} nécessaires pour la formation de nouveaux germes dont la croissance suppose, en outre, que l'hydrogène sulfuré sous forme moléculaire et plus vraisemblablement sous forme adsorbée puisse se renouveler à l'interface chlorure-sulfure et le gaz chlorhydrique constitué aux dépens des H adsorbés et des Cl extraits du réseau par réaction interfaciale, se désorber, moyennant des diffusions superficielles actives.

En résumé, ce mode de propagation de la réaction résulterait de la réunion de plusieurs conditions : vitesse de germination relativement faible, impossibilité d'une diffusion ionique à travers le réseau de la phase solide formée, existence de contraintes aux interfaces provoquant des microfissures, diffusion superficielle rapide des gaz réagissant et produits ou de leurs constituants adsorbés le long des surfaces internes et des interfaces.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) J. C. Colson, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 1966, n° 88.
(2) E. G. Prout et F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 42, n° 412, 1946, p. 68.
(3) Erofeev, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 52, 1947, p. 511.
(4) K. L. Mampel, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, n° 43, 1940, p. 235.
(5) B. Delmon, *Rev. de l'I. F. P.*, 18, 1963, réf. 8620.
(6) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 83.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Conversion directe de l'énergie d'un rayonnement γ en énergie électrique.* Note (*) de M. **Charles Eyraud**, Mme **Jeannine Lenoir** et M. **Pierre Jenin**, présentée par M. Maurice Roy.

L'énergie γ d'un radioélément (^{60}Co, ^{137}Cs, etc.) peut être convertie directement en énergie électrique par recombinaison électrochimique des produits de radiolyse. Un nouveau type de pile scellée, dont la stabilité dans le temps est liée à la période de l'émetteur, est proposé.

Depuis les premiers travaux de Grove [1], de nombreux modèles de piles à combustibles ont été proposés pour réaliser la combinaison électrochimique des éléments de l'eau [[2] à [8]]. Les gaz sont admis respectivement à une anode (électrode à hydrogène) et à une cathode (électrode à oxygène).

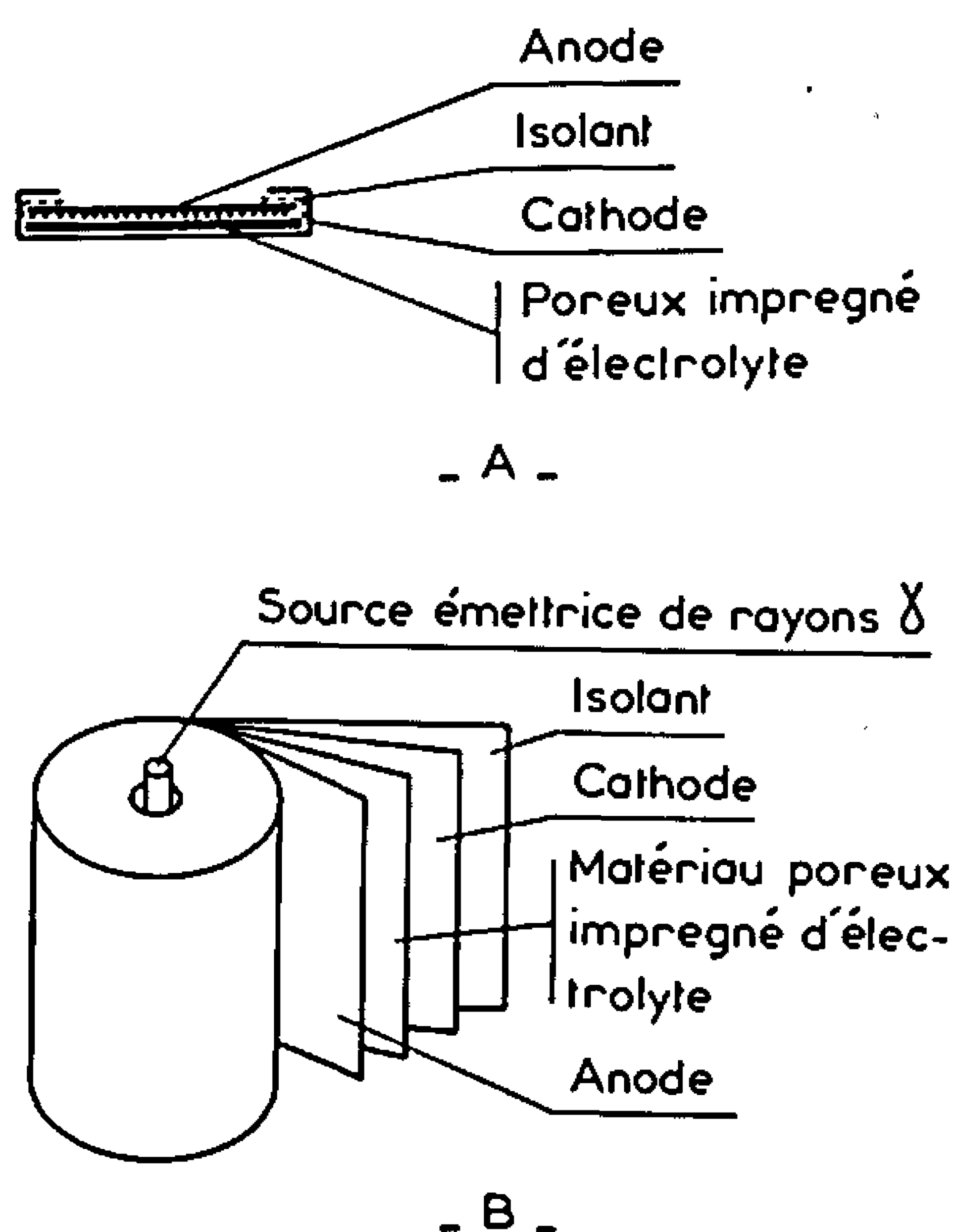


Fig. 1.

Récemment Eyraud et coll. [[9], [10]] ont décrit un élément qui consomme les deux gaz en mélange. La teneur en oxygène est maintenue inférieure à 25 % afin d'éviter les risques d'explosion. Malheureusement la pile se polarise lentement par corrosion de la cathode et par chute d'activité catalytique de l'anode palladiée.

Dans le même souci de simplification technologique l'un de nous [11] a proposé d'utiliser les produits de la radiolyse de l'eau.

Il est technologiquement difficile d'introduire un radioélément émetteur α, comme le polonium 210 [14], sans contaminer la partie extérieure des enveloppes. En outre le ^{210}Po est susceptible de diffuser dans les milieux contigus à la face de dépôt et en particulier au cœur des électrodes.

La radiolyse par rayons γ ne soulève pas de telles difficultés [15]. L'élément est constitué d'une feuille de nickel palladié et d'une feuille de cuivre ou d'argent séparées par un matériau poreux imprégné d'une solution de silicate de sodium. Selon un mode de réalisation en vue d'essais systématiques de laboratoire, l'élément se présente sous forme de capsule métallique étanche de 15 mm de diamètre (*fig.* 1 A). En vue d'applications pratiques, le générateur est réalisé par enroulement de feuilles constituant les électrodes, l'électrolyte et l'isolant (*fig.* 1 B). Le cyclindre creux obtenu

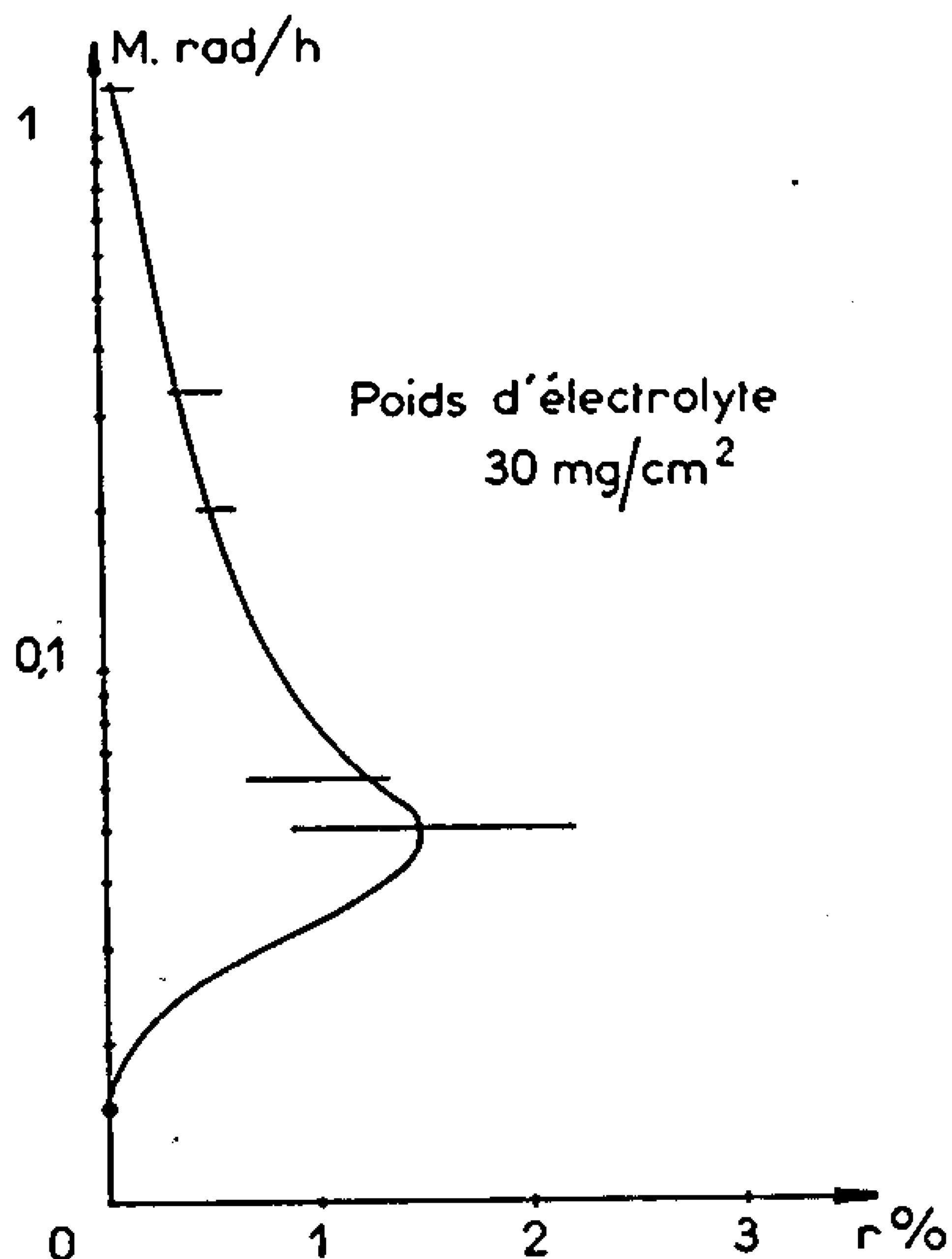


Fig. 2.

est recouvert de plastique par imprégnation, de manière à le rendre parfaitement étanche aux gaz. Dans l'axe du cylindre est introduite la source radioactive de cobalt 60.

L'électrode en nickel palladié est l'anode. Le combustible et le comburant fournis par radiolyse [12] sont difficiles à définir. Qu'ils se présentent sous forme moléculaire ou radicalaire, ils peuvent se recombiner soit chimiquement, soit électrochimiquement. L'expérience montre qu'il n'est pas possible de demander à l'élément une intensité supérieure à une valeur critique i_c. Cela signifie que le fonctionnement en pile nécessite une concentration en radicaux ou une pression de molécules gazeuses suffisante. Ce n'est pas le cas : 1° si l'intensité de rayonnement est trop faible comme le montre la figure 2; 2° si l'enveloppe entourant l'élément est percée; 3° si les volumes morts sont trop importants; 4° si la puissance électrique demandée est trop forte. Tous nos résultats sont obtenus pour une résistance de charge un peu supérieure à une valeur critique R_c.

On peut définir le rendement radiolytique efficace G_{eff}, comme le nombre de coulombs produits pour 100 eV absorbés par l'électrolyte. Sa variation

en fonction de la masse d'électrolyte par unité de surface d'électrode, pour une intensité de rayonnement de $1{,}24.10^6$ rad/h, est représentée sur la figure 3.

On peut définir le rendement énergétique *r* comme le rapport de la puissance électrique utilisable à la puissance dissipée par le rayonnement

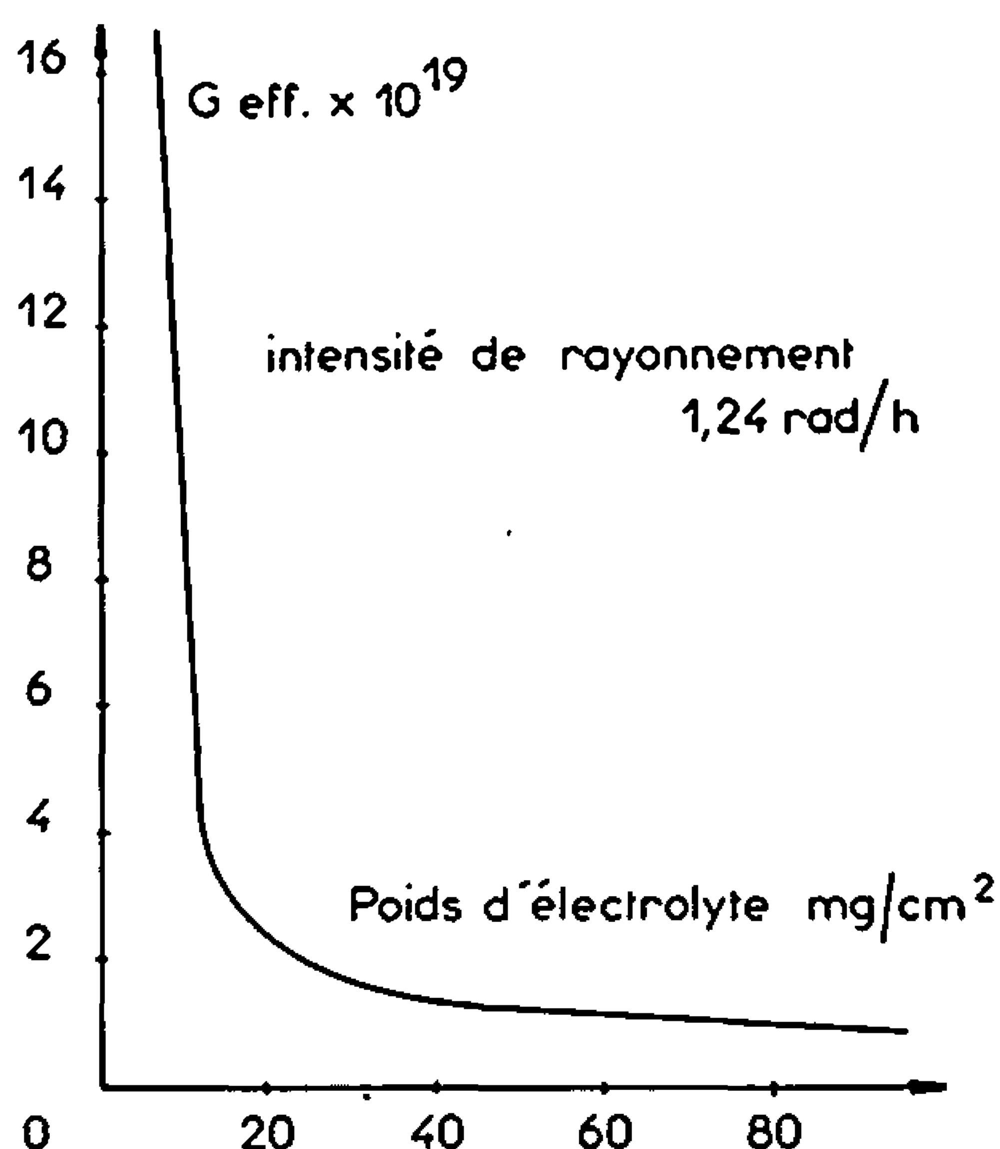


Fig. 3.

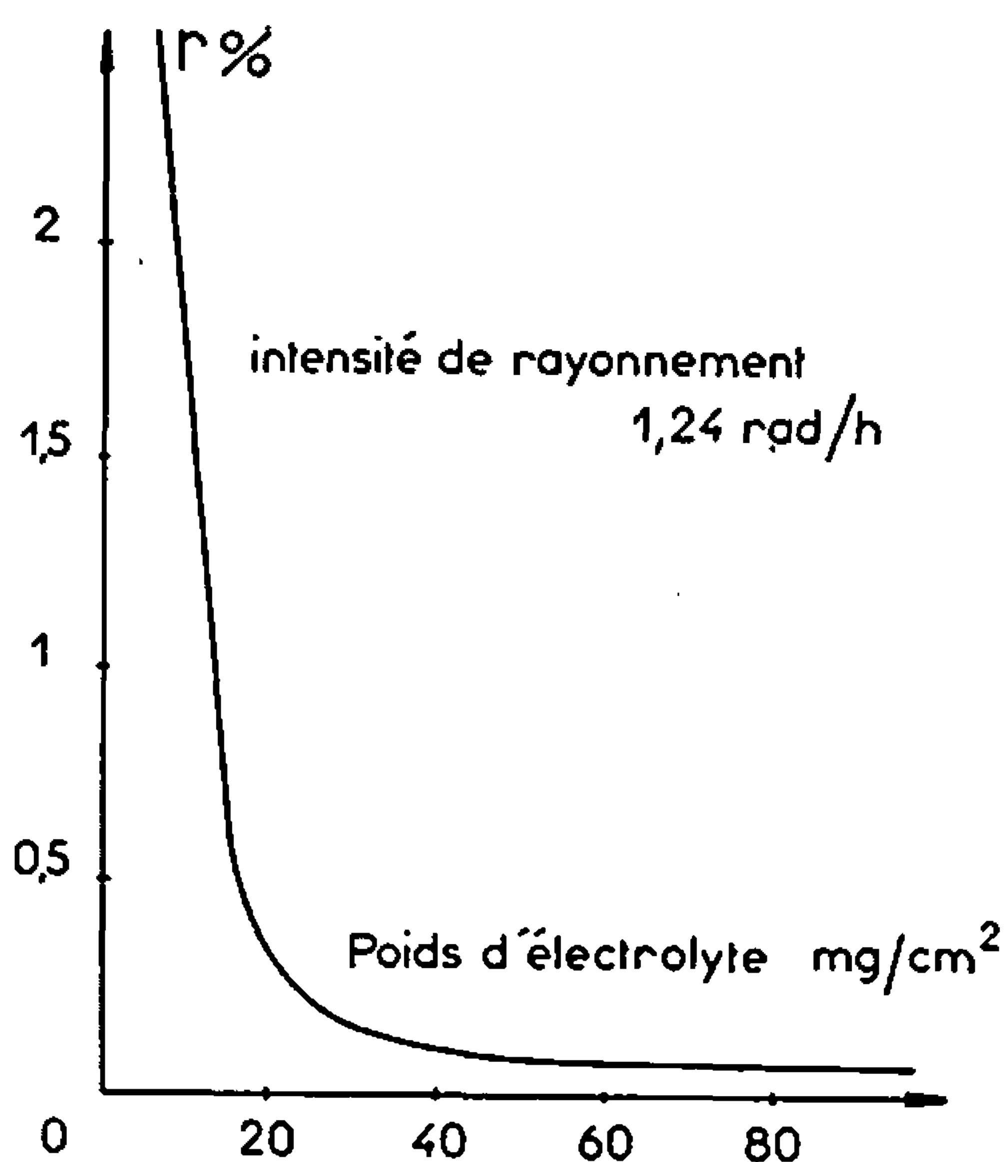


Fig. 4.

au sein de l'électrolyte. Ses variations en fonction d'une part de la quantité d'électrolyte et d'autre part de l'intensité du rayonnement sont représentées respectivement sur les figures 4 et 2.

Les courbes des figures 3 et 4 mettent en évidence le rôle prédominant des réactions qui se produisent dans l'électrolyte au voisinage immédiat des électrodes. Ce phénomène peut être attribué soit à une recombinaison

chimique plus faible près des interfaces, soit à une radiolyse accrue par un effet secondaire du rayonnement sur les électrodes ([13]), soit à ces deux causes réunies.

A titre d'exemple un élément réalisé suivant le schéma de la figure 1 B, de surface développée d'électrode 200 m^2, pesant 150 kg, pour une dose inférieure à 1000 Ci, fournirait une puissance de 1 W. Sur ce poids, 110 kg reviendrait aux électrodes, 1 kg au ^{60}Co et à son container. L'enveloppe extérieure peut être métallique.

Un générateur de ce type est intéressant au niveau des faibles puissances. Il est moins lourd que les convertisseurs faisant appel à la transformation de l'énergie de fission au moyen de thermocouples (S. N. A. P.). Il est également moins onéreux : son prix étant inférieur à 30 000 F/W.

Les améliorations devront surtout porter sur la diminution du poids des électrodes qui consomment de l'énergie rayonnée en pure perte et alourdissent notablement la pile.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

([1]) W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 14, 1839, p. 127.
([2]) F. T. Bacon et J. S. Forrest, *5th World Power Conference Vienna, Austria*, Paper n° 119 K/4, 1956.
([3]) E. Justi et A. W. Winsel, *Kalte Vebrennung*, Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962.
([4]) G. Alexander, *Aviation Week and space technology*, 9 avril 1962, p. 5.
([5]) G. E. Evans, *Fuel Cells*, A. I. Ch. E. Publ. New York, 1963.
([6]) E. Gorin et M. L. Recht, *Chem. Eng. Progress*, 55, 1959, p. 8-51.
([7]) C. H. J. Broers, *Fuel Cells*, A. I. Ch. E. Publ. New York, 1963.
([8]) A. Eisenberg et B. Baker, *Electrochem. Technology*, 2, n°s 9-10, 1958, p. 258.
([9]) C. Eyraud, J. Lenoir, P. Jenin et P. Groult, *La Machine-Outil française*, 208, 1965, p. 73.
([10]) C. Eyraud, Brevet n° 45.636, février 1966.
([11]) C. Eyraud, Additif n° 45.517, octobre 1966.
([12]) M. Escoubes, *Chimie moderne*, 11, n° 74, 1966, p. 231-266.
([13]) J. Dutreix et M. Bernard, *Int. J. Rad. Biol.*, 10, n° 2, 1966, p. 177.
([14]) Travaux exécutés dans le service des radioéléments du Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
([15]) Irradiations effectuées au Centre Lyonnais d'Applications Atomiques 01-Dagneux.

(*Laboratoire de Génie chimique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
B. P. n° 59, *Villeurbanne-Principal, Rhône;*
Institut National des Sciences appliquées,
Villeurbanne, Rhône
et *Direction des Recherches et Moyens d'Essais.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel sur les différents plans cristallins d'une électrode d'or.* Note (*) de M. JEAN CLAVILIER, Mlle ANTOINETTE HAMELIN et M. GEORGES VALETTE, présentée par M. Georges Champetier.

Sur des électrodes planes d'or d'orientations cristallographiques (100), (110) et (111) au contact de solutions K_2SO_4 M/5 on enregistre simultanément les courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel.

Des différences fondamentales existent entre les plans cristallographiques du point de vue électrochimique.

Les études de la structure de la couche double de l'interface plan cristallin de l'or-solution sont peu nombreuses ([1]).

Nous avons fabriqué les monocristaux d'or par fusion et solidification progressive dans des creusets de graphite; ce sont des cylindres de 3 mm de diamètre et 20 mm de long environ.

Placés dans une tête goniométrique, orientés aux rayons X par la méthode de Laüe en retour ces monocristaux sont coupés avec précision suivant le plan cristallographique désiré. Ces surfaces sont ensuite polies mécaniquement jusqu'au poli spéculaire; afin de détruire la couche écrouie formée nous polissons électrolytiquement dans un bain de cyanure de potassium 35 g/l additionné de tartrate de potassium et sodium, 7,5 g/l sous 10 V et 200 A/dm^2.

Nous avons observé par diffraction électronique que les surfaces ainsi obtenues correspondent bien aux orientations cristallographiques sur lesquelles on désire travailler. Les monocristaux sont recuits à 900°C sous pression réduite d'hydrogène puis montés dans un support en téflon, spécialement étudié.

Seul le plan d'orientation connu est en contact avec la solution de sulfate de potassium M/5 faite à partir de sels recristallisés et d'eau tridistillée.

La méthode d'enregistrement des courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel a été décrite par l'un de nous ([2]).

L'enregistrement simultané de ces deux types de courbes dès l'instant où l'électrode d'or monocristalline à étudier entre en contact avec la solution permet d'observer que pendant plusieurs dizaines de cycles successifs (en balayant de + 1200 à — 900 mV e. c. s.) la capacité différentielle croît et atteint ses valeurs définitives; à ce moment-là les quantités d'électricité correspondant à la formation et à la destruction de l'oxyde à la surface prennent leurs valeurs maximales. Il y aurait là, comme il a été mentionné dans la littérature ([3]), une finition de la préparation de la surface, préparation si délicate pour les surfaces solides planes, finition indispensable pour obtenir des résultats reproductibles. Notons

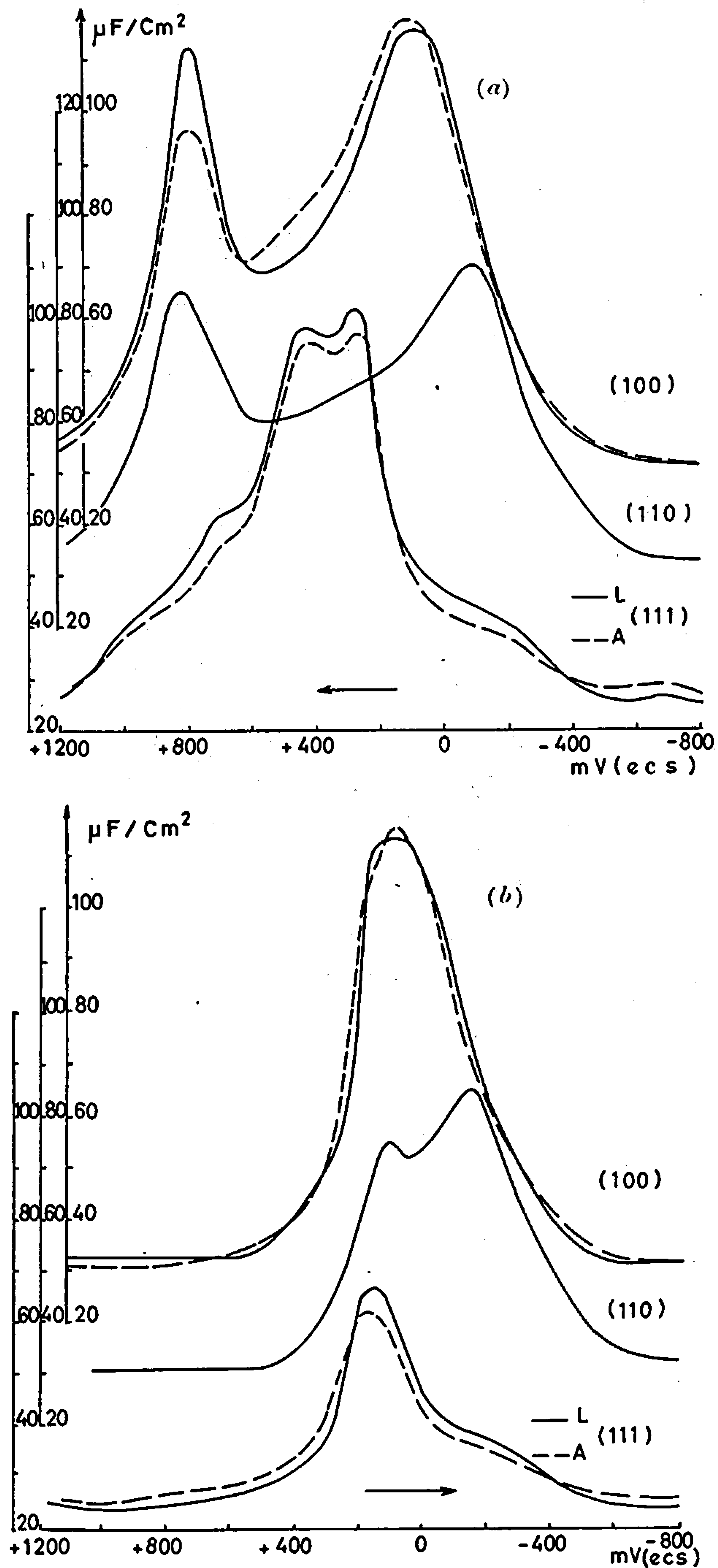


Fig. 1. — Influence de l'orientation cristallographique sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système Or-K_2SO_4 M/5 (solution aqueuse). Fréquence : 130 Hz. Temps de balayage : 25 s. (*a*) balayage anodique; (*b*) balayage cathodique.

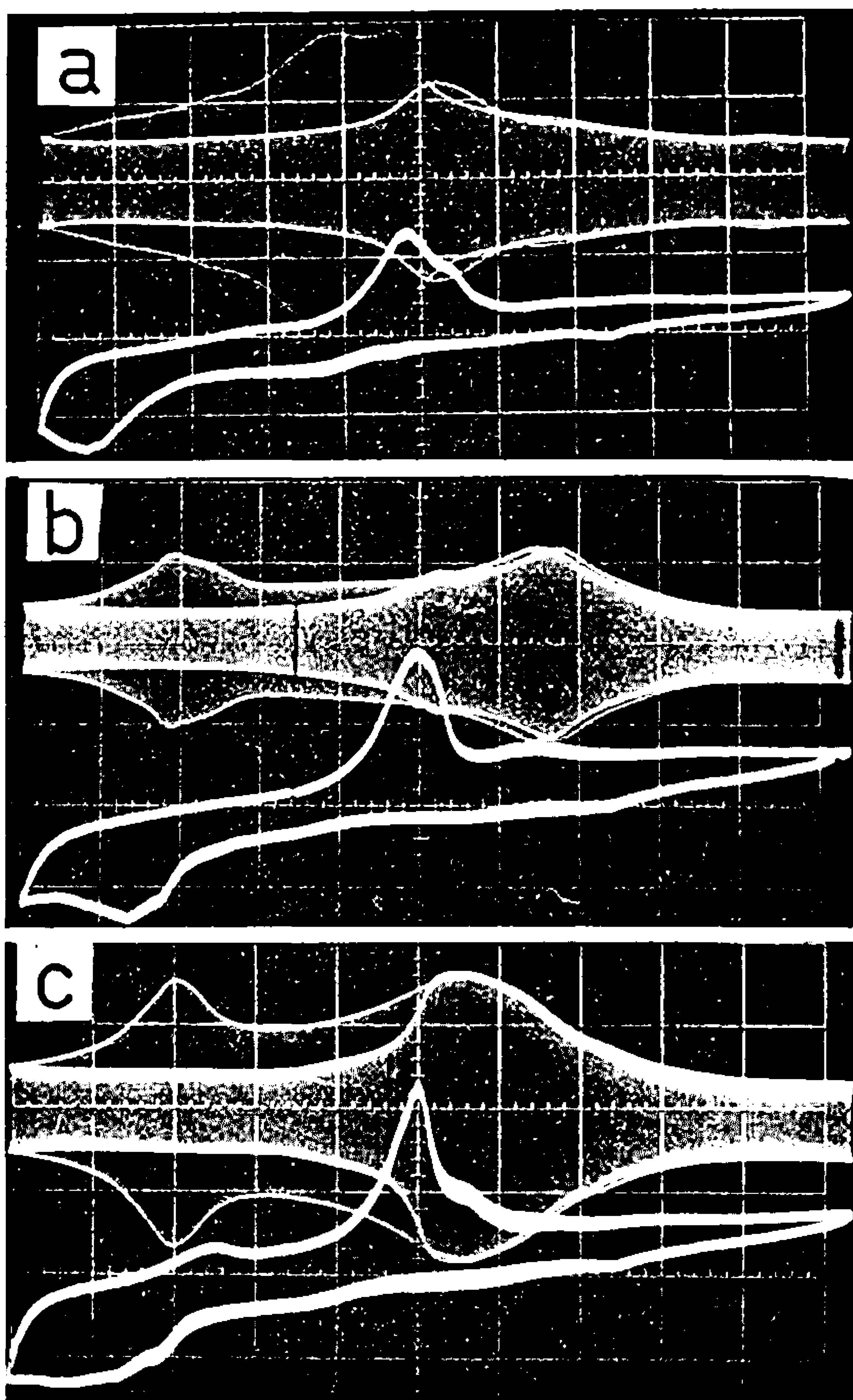


Fig. 2. — Représentation simultanée de la capacité et de l'intensité en fonction du potentiel en solution aqueuse de K_2SO_4 M/5 des électrodes d'or :

(*a*) plan (111); (*b*) plan (110); (*c*) plan (100).

Temps de balayage du domaine de polarisation : 25 s.

Axe X : 0,2 V par carreau, bord gauche du cadre : + 1,2 V (e.c.s.).

Fréquence : 130 Hz.

que pour les électrodes sphériques déjà étudiées ([3]) dès le premier cycle la capacité et la courbe intensité-potentiel ont leurs aspects définitifs.

La cellule comprend trois électrodes; l'électrode à étudier a de 7 à 8 mm² de surface, l'électrode de référence est une électrode à calomel saturée.

L'amplitude du signal potentiostatique sinusoïdal de basse fréquence V (10 mV), l'intensité I et la capacité C sont reliées par la relation $C = I/\omega V$.

Les résultats obtenus pour les plans (111), (110) et (100) en balayant de — 0,9 à + 1,2 V en 25 s en surimposant une tension alternative de 130 Hz

sont représentés sur la figure 1 *a*. En balayant en sens inverse dans les mêmes conditions, on obtient les courbes représentées sur la figure 1 *b*.

Pour l'orientation (111) nous avons représenté les résultats obtenus par deux cristaux différents dénommés A et L, pour l'orientation (100) nous avons représenté les résultats obtenus en recuisant et réutilisant le même cristal dans les mêmes conditions afin de donner une idée de la reproductibilité de la méthode. En balayant cathodiquement (*fig.* 1 *b*), au début de la courbe la capacité est faible, un film d'oxyde existant sur l'électrode monocristalline, comme nous le verrons d'après les courbes données sur la figure 2.

A la tension variant linéairement (25 s) correspond une réponse en courant du système électrochimique étudié, en même temps qu'une réponse en courant alternatif. Les résultats sont donnés figure 2 pour les orientations cristallographiques (111) (*a*), (110) (*b*) et (100) (*c*). On n'a pas une bonne définition de la ligne de base, ce qui s'explique par la présence d'un film d'électrolyte entre le cristal et le support, malgré les efforts faits pour améliorer l'étanchéité du support.

L'interprétation complète de ces résultats n'est pas possible ici. Notons d'ores et déjà que la capacité différentielle au cours du balayage anodique présente deux maximums voisins pour + 270 et + 420 mV pour le plan (111), ces deux maximums n'existent pas pour les orientations (110) et (100) où, par contre, on trouve des maximums respectivement pour + 800 et — 100 mV et pour + 800 et + 90 mV. Les courbes obtenues sur des sphères d'or qui étaient mono- ou bicristallines présentant en moyenne toutes les orientations cristallines à la solution dans les mêmes conditions expérimentales ([3]), montraient quatre maximums aux mêmes potentiels. Lors du balayage cathodique la capacité différentielle présente au début un phénomène d'hystérésis dû à la présence d'oxyde à la surface, puis un maximum qui correspond au pic de destruction de l'oxyde de la courbe intensité-potentiel, seule l'orientation (110) présente deux pics nettement séparés dont le premier est de nature faradique pour les orientations (111) et (100) les deux pics ne sont pratiquement pas séparés.

Le potentiel auquel débute la formation de l'oxyde est nettement moins positif pour (110) et (100) que pour (111). Du côté cathodique le phénomène d'hystérésis n'existe pas pendant quelques centaines de millivolts.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

([1]) G. M. SCHMID et N. HACKERMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 243.
([2]) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
([3]) M. PETIT et J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 145.
([4]) M. W. BREITER, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 38-49.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C.N.R.S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photolyse du ferricyanure de potassium.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Legros**, présentée par M. Georges Champetier.

La photolyse du ferricyanure en solution aqueuse à 366 mμ donne du ferriaquopentacyanure et du ferrocyanure. Les rendements quantiques déterminés aux pH 4 et 10 sont très faibles. Il apparaît que les productions de ferriaquopentacyanure et de ferrocyanure correspondent à des réactions photochimiques indépendantes.

L'objet de la présente étude est relatif au comportement photochimique des solutions aqueuses de ferricyanure de potassium. Il est connu que la décomposition thermique peut conduire à la formation de ferriaquopentacyanure et de ferrocyanure [(1), (2), (3)]. Tout récemment, Moggi et coll. ont étudié la photolyse du ferricyanure en solution aqueuse, avec ou sans addition d'acide, par les radiations de longueurs d'onde 254, 313 et 405 mμ, mettant en évidence la formation de pentacyanures, d'ions ferreux et ferriques et d'hydroxyde ferrique, mais ne procédant à aucune détermination de rendement quantique; ils ont interprété leurs résultats en invoquant une suite de réactions photochimiques, sans exclure mais sans préciser la possibilité d'une réduction photochimique directe de l'ion ferricyanure (4).

Nous avons suivi quantitativement la photolyse des solutions de ferricyanure pour la radiation de longueur d'onde 366 mμ, les produits de l'irradiation étant le pentacyanure et un réducteur que nous avons considéré comme du ferrocyanure. La technique expérimentale est identique à celle précédemment indiquée pour le ferrocyanure (5); nous avons utilisé de l'eau bidistillée sur permanganate puis dégazée par ébullition et refroidie sous courant d'azote. Nous avons opéré sur des solutions tamponnées de ferricyanure de molarités 0,1, 0,05 et 0,02 au pH 4 et de molarité 0,1 au pH 10 (les solutions plus diluées au pH 10 entraînant des difficultés de dosage). Le dosage du ferriaquopentacyanure formé a été effectué par colorimétrie à l'aide du nitrosobenzène après réduction préalable par la potasse alcoolique. Les résultats obtenus ont pu être recoupés par des dosages spectrophotométriques, tout au moins quand on opère au pH 4 où l'on peut mesurer l'absorption du ferriaquopentacyanure qui présente un maximum à 550-560 mμ (au pH 10 la solution de ferriaquopentacyanure perd rapidement sa coloration violette pour devenir jaune). Le nombre de photons absorbés était de l'ordre de $8,5.10^{16}$ par minute et par centimètre carré.

Au pH 4 tout comme au pH 10 les teneurs en ferrocyanure et en ferriaquopentacyanure augmentent linéairement en fonction de la durée d'irradiation tout au moins pendant 24 h. Les décompositions sont faibles dans tous les cas; les rendements quantiques déterminés par actinométrie au moyen du réactif de Parker, sont en moyenne :

au pH 4 : 0,009 pour le ferriaquopentacyanure, 0,014 pour le ferrocyanure;

au pH 10 : 0,0065 pour l'aquopentacyanure, 0,022 pour le ferrocyanure.

En fait, au pH 10, à la réaction de photoréduction proprement dite doivent se superposer des réactions de réduction purement chimiques. La première est la réduction des ions ferricyanures par les ions cyanures libérés en même temps que l'aquopentacyanure ; Adamson [6] a trouvé pour cette réaction effectuée au pH 10 une réduction de deux ions ferricyanures pour un ion cyanure :



$$2\,Fe(CN)_6^{3-} + CN^- + 2\,OH^- \rightarrow 2\,Fe(CN)_6^{4-} + CNO^- + H_2O.$$

Nous avons vérifié ce résultat en mettant en présence des solutions de cyanure et de ferricyanure au pH 10 à l'obscurité; par contre au pH 4, cette réaction ne se produit pas. Une seconde réaction peut intervenir, la réduction partielle du ferriaquopentacyanure par les ions OH^-; en effet, les solutions irradiées au pH 10 présentent vis-à-vis du nitrosobenzène les caractères du ferroaquopentacyanure avant traitement par la potasse alcoolique. Or le ferroaquopentacyanure ainsi formé est dosé au permanganate au même titre que le ferrocyanure. Le rendement quantique vrai en ferrocyanure au pH 10 est donc inférieur à celui qui a été indiqué ci-dessus. En tenant compte de la seule réduction du ferricyanure par les ions cyanures on trouverait un rendement quantique en ferrocyanure de l'ordre de 0,018 au lieu de 0,022, un peu inférieur à 0,018 si l'on tient compte aussi de la seconde réaction.

La décomposition photochimique du ferricyanure produisant du ferrocyanure, il a paru intéressant d'irradier des mélanges de ferrocyanure et de ferricyanure; les essais ont été faits uniquement au pH 10, car au pH 4 la décomposition spontanée du ferrocyanure entraînerait des corrections difficiles à évaluer. Nous avons examiné successivement les mélanges riches en l'un ou l'autre des deux constituants.

Mélanges riches en ferrocyanure. — Nous avons irradié des solutions 0,5 M de ferrocyanure pour des molarités en ferricyanure égales à 0,05-0,10 ou 0,15 M. Les rendements quantiques en ferroaquopentacyanure sont d'autant plus faibles que les teneurs en ferricyanure sont plus élevées. Cela tient au fait que le ferricyanure absorbe une quantité importante de la lumière. En effet, si l'on rapporte les rendements quantiques à la quantité de lumière effectivement absorbée par le ferrocyanure, on trouve sensiblement toujours la même valeur 0,33 peu différente de celle déterminée précédemment [5]. Le ferricyanure joue donc essentiellement le rôle d'écran interne. Par ailleurs, nous avons reconnu que la présence de ferricyanure a pour conséquence de ralentir et même de supprimer la réaction de recombinaison inverse de la photolyse du ferrocyanure; cela est dû au fait que le ferricyanure oxyde le cyanure [7].

Mélanges riches en ferricyanure. — Des solutions de ferricyanure 0,1 M ont été irradiées en présence de ferrocyanure 0,01 M; dans ces conditions le ferricyanure absorbe 98 % de la lumière incidente à 366 mμ.

Si l'on tient compte de la décomposition photochimique du ferroaquopentacyanure, supposée proportionnelle à la quantité de lumière qu'il absorbe effectivement, on calcule pour la décomposition du ferricyanure une valeur à peine supérieure à celle trouvée en l'absence de ferrocyanure. Il n'apparaît donc aucun effet catalytique appréciable comme celui qui a été reconnu par Grube ([3]) au cours de la décomposition thermique des solutions fortement alcalines de ferricyanure.

Conclusion. — Ainsi, l'irradiation de solutions de ferricyanure de potassium conduit tout à la fois au ferriaquopentacyanure et au ferrocyanure, le premier résultant d'une réaction de substitution, le second d'une réaction d'oxydoréduction. De même, au cours des études photochimiques sur le ferrocyanure, les deux types de mécanismes ont été observés : la réaction de substitution se manifestant seule aux longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å, où l'absorption du ferrocyanure correspond uniquement à des transitions *d-d*, les deux mécanismes pouvant apparaître simultanément à 2 537 Å, où l'absorption du ferrocyanure correspond à la superposition d'une transition *d-d* et d'une transition par transfert de charge [([5]), ([8]), ([9]), ([10])]. Dans le cas du ferricyanure, l'étude spectrale de Deveze([11]) montre que l'absorption à 366 mμ correspond à la superposition de deux transitions *d-d* et d'une bande par transfert de charge. D'autre part, du fait que les concentrations des deux produits de la réaction croissent régulièrement au cours de l'irradiation, il est peu probable qu'on ait affaire à deux réactions photochimiques successives. Cette étude fournit donc un exemple supplémentaire d'une relation possible entre la nature des transitions impliquées dans l'absorption de la lumière et la nature des réactions photochimiques qui résulte de cette absorption, les transferts de charge étant favorables aux réactions d'oxydo-réduction et les transitions *d-d* aux réactions de substitution, relation souvent signalée dans la littérature.

Toutefois, il resterait à justifier la grande faiblesse des rendements quantiques et la légère influence du pH.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

([1]) S. Imori, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 167, 1927, p. 145.
([2]) H. Vogel, *Chem. Ber.*, 4, 1871, p. 90.
([3]) G. Grube, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 84, 1914, p. 190.
([4]) L. Moggi, F. Bolletta, V. Balzani et F. Scandola, *J. inorg. and nuclear Chem.*, 28, 1966, p. 2589.
([5]) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1535.
([6]) A. W. Adamson, J. P. Welker et M. Volpe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4032.
([7]) Gmelins, *Handbuch der anorg. Chem.*, Eisen, B 59, 1932, Berlin, Verlag Chemie, G. M. B. H.
([8]) M. Shirom et G. Stein, *Nature*, 204, 1964, p. 778.
([9]) S. Ohno, G. Tsuchihashi et Danno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 1052.
([10]) P. L. Airey et F. S. Dainton, *Proc. Roy. Soc.*, A, 291, 1966, p. 1426.
([11]) J. Deveze, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 1137.

(*Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères polyundécanamide-polyvinyliques.* Note (*) de MM. **François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de copolymères polyundécanamide-polyvinyliques par action de monomères vinyliques sur les ozonides obtenus à partir du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle et de son copolymère avec l'amino-11 undécanoate d'éthyle.

Nous avons tout d'abord effectué la copolycondensation de l'acide N-allyl amino-11 undécanoïque et de l'acide amino-11 undécanoïque ou de leurs esters éthyliques, de façon que les doubles liaisons allyliques n'entrent pas en polymérisation.

La copolycondensation de l'acide N-allyl amino-11 undécanoïque de l'acide amino-11 undécanoïque est effectuée dans une jaquette thermostatée à 212°C sous azote, dans un tube soigneusement purgé d'air à trois reprises (1). Nous avons polycondensé ainsi un mélange comprenant 92 % en moles d'acide amino-11 undécanoïque. Les polycondensats sont dissous dans l'acide acétique à l'ébullition et reprécipités par refroidissement. Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été déterminées par dosage conductimétrique des groupements terminaux amine selon une méthode décrite par Waltz et Taylor (2). Les viscosités de ces divers polycondensats ont été mesurées dans le *m*-crésol à 25°C.

TABLEAU I.

Mélanges....	8-92.			15-85 (b).			50-50 (b).	
t (h).	η (a).	M.	(h).	η (a).	M.	(h).	[η] (c).	M.
3...	0,63	4 200	3...	0,23	3 200	3...	0,09	1 000
5...	0,75	7 700	5...	0,25	3 700	5...	0,11	1 500
16...	1,03	15 200	16...	0,29	7 150	16...	0,15	2 100
24...	1,39	21 400	24...	0,34	11 700	24...	0,18	2 600
100...	4,3	22 600	136...	0,93	14 300	168...	0,33	3 300

(a) $c = 1$ g pour 100 ml de solvant.
(b) Le premier chiffre se rapporte au N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle et le deuxième à l'amino-11 undécanoate d'éthyle (% en moles).
(c) Viscosité intrinsèque.

Pour une concentration molaire supérieure à 20 % en acide N-allyl amino-11 undécanoïque, les polymères sont très fortement colorés en noir. En vue d'améliorer la préparation des polymères, nous avons utilisé les

esters éthyliques de ces aminoacides qui sont ensuite polycondensés de la même façon que les acides. Nous avons utilisé des mélanges de N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle et d'amino-11 undécanoate d'éthyle de proportions respectives 50-50 et 15-85 en moles. Les masses moléculaires et viscosités ont été déterminées comme ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Au-delà de 24 h de réaction, la masse moléculaire (déterminée par dosage des groupements amine) ne croît sensiblement plus, mais la viscosité

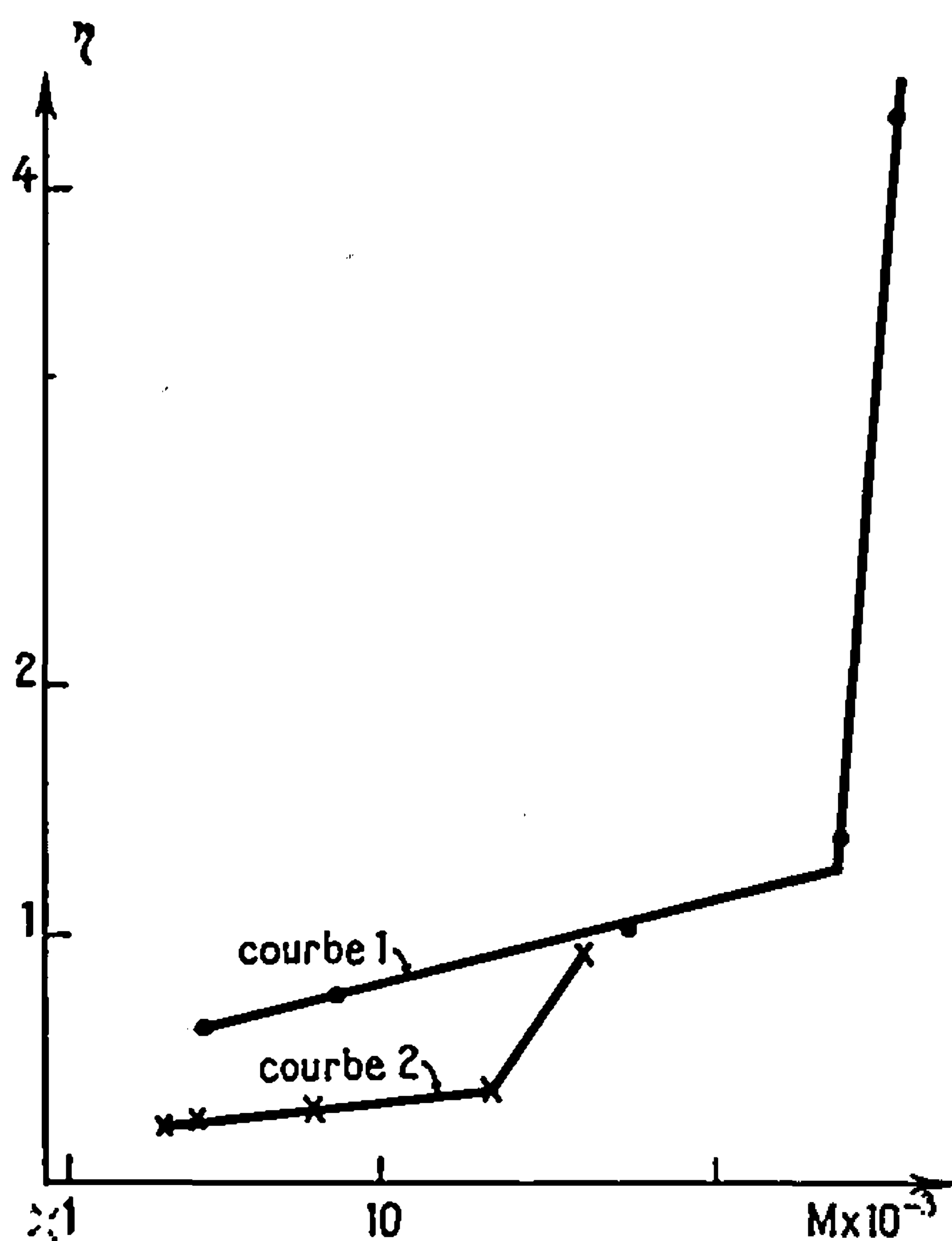


Fig. 1 *a*.

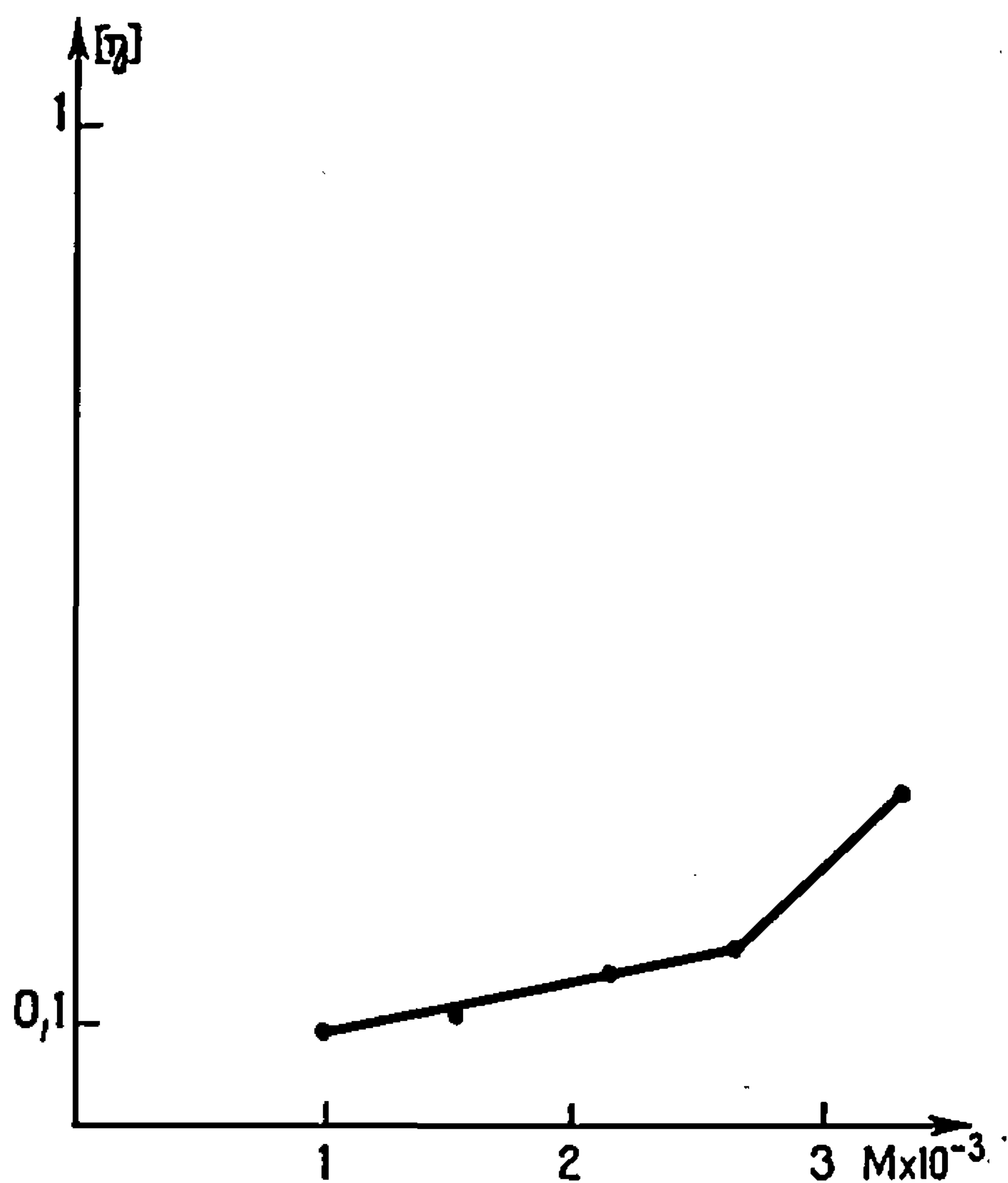


Fig. 1 *b*.

Fig 1 *a*. — Viscosité en fonction des « masses moléculaires » déterminées par dosages.

Courbe 1 : Mélange (en moles), 8 % acide N-allyl amino-11 undécanoïque-92 % acide amino-11 undécanoïque;

Courbe 2 : Mélange (en moles), 15 % N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle-85 % amino-11 undécanoate d'éthyle.

Fig 1 *b*. — Mélange (en moles), 50 % allylamino-11 undécanoate d'éthyle-50 % amino-11 undécanoate d'éthyle.

augmente considérablement, ce qui suggère une réticulation par les doubles liaisons allyliques. Cette réticulation est mise en évidence sur la courbe représentant la variation de la viscosité en fonction de la « masse moléculaire » [4].

La courbe présente une cassure très nette (*fig.* 1 *a*, courbes 1 et 2; *fig.* 1 *b*). Les produits réticulés sont très difficilement solubles, même dans le *m*-crésol chaud. Les faibles « masses moléculaires » ici observées peuvent

être dues au fait que la condensation de l'aminoester, non catalytique, est moins rapide que celle de l'aminoacide ([3]).

La présence d'une double liaison éthylénique sur l'aminoacide donne la possibilité de copolymériser cet aminoacide avec des monomères vinyliques. La fixation du monomère vinylique peut se produire dans de bonnes conditions après ozonisation du groupement allyle. L'ozonide du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle est obtenu à 0°C par action de l'ozone sur l'ester en solution dans l'acétate d'éthyle. Cet ozonide sert d'amorceur dans la polymérisation par oxydoréduction du styrolène et de l'acrylonitrile ([5]). On obtient ainsi des polymères vinyliques portant un motif amino-11 undécanoate d'éthyle fixé en bout de chaîne. Ce motif permet de copolycondenser ces polymères avec l'acide amino-11 undécanoïque afin d'obtenir des copolymères séquencés polyvinyliques-polyundécanamide. Nous avons dû opérer dans un solvant des deux polymères bouillant à température suffisamment élevée ($T > 180°$) pour permettre la polycondensation. Il est nécessaire de laisser la réaction se poursuivre au moins 50 h à reflux de solvant et d'opérer sous azote pendant toute la réaction. Après reprécipitation par l'alcool 95 %, le précipité séparé est extrait par un solvant de l'homopolystyrolène, puis par un solvant de l'homopolyundécanamide. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que l'extraction soit achevée. On obtient un copolymère séquencé dans la mesure où les quantités des motifs styrolène et aminoacide sont du même ordre de grandeur.

Les « ozonides » des homopolyamides 6 et 66 ont été utilisés comme amorceur du greffage du styrolène ou d'autres monomères vinyliques ([6]). Nous avons ozonisé, en suspension dans l'acétate d'éthyle, les doubles liaisons présentes dans le polymère. La solution de styrolène dans l'*o*-dichlorobenzène est chauffée presque à l'ébullition, puis le polymère ozonisé est dissous dans la solution et chauffé à reflux. Par refroidissement, le polyamide non transformé précipite; il est séparé par filtration. Le polystyrolène est précipité par l'alcool 95 %. Ces copolymères greffés peuvent être copolycondensés avec l'acide amino-11 undécanoïque, soit en solution comme ci-dessus, soit en masse.

Tous ces copolymères ont des points de fusion compris entre 163 et 168°C, intermédiaires entre ceux de l'homopolystyrolène de départ (110-120°C) et du polyundécanamide (186°C). La solubilité de ces copolymères est nettement moins bonne que celle des deux homopolymères même dans un bon solvant tel que le *m*-crésol ([6]). On constate par analyse élémentaire que les pourcentages de carbone et d'azote sont intermédiaires entre ceux du polyundécanamide et de l'homopolystyrolène avec son motif amino-11 undécanoïque. Les deux homopolymères sont tout à fait compatibles avec les copolymères. Les propriétés des copolymères obtenus par postpolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et du copolymère greffé sont semblables à celles des copolymères séquencés. Il semblerait donc

que ces copolymères se comportent de la même façon du point de vue propriétés bien que leur constitution soit différente. L'un est un copolymère greffé alors que l'autre est un copolymère séquencé.

(*) Séance du 3 juillet 1967.
(1) G. Champetier et M. Lavalou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 261.
(2) J. E. Waltz et C. B. Taylor, *Anal. Chem.*, 7, 1947, p. 448.
(3) S. B. Speck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2876.
(4) K. G. Ashar et G. Champetier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1955.
(5) F. Carrière et H. Sekiguchi, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 123.
(6) V. V. Korshak, K. Mozgova et M. Shkolina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 122, 1958, p. 609; V. V. Korshak, K. Mozgova et M. Shkolina, *Vysokomol Soed.*, 1, 1959, p. 1364, 1573 et 1604.

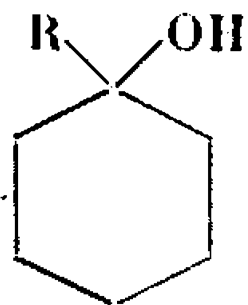
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Contribution à l'étude de la conformation des alkyl-1 cyclohexanols par spectrographie infrarouge.* Note (*) de

Mlle MARIE-CLAUDE DESCHAMPS, Mme ANNETTE MARCHAND et M. JACQUES VALADE, présentée par M. Henri Normant.

L'étude du spectre infrarouge des alkyl-1 cyclohexanols permet de préciser la position relative des deux substituants sur le noyau cyclohexanique.

L'étude de la structure des alkyl-1 cyclohexanols a fait l'objet de peu de travaux d'ensemble ([1]). Nous avons envisagé le cas des alkyl-1 cyclohexanols :



correspondant à $R = CH_3$, C_2H_5, iso-C_3H_7, *n*-C_4H_9, iso-C_4H_9 et C_6H_{11}. Ces composés ont été préparés par action des organomagnésiens comportant ces groupes aliphatiques sur la cyclohexanone. Ces synthèses, ainsi que les caractéristiques physiques des alcools isolés, sont décrites par ailleurs ([2]).

La spectrographie infrarouge permet, par l'observation des absorptions relatives à l'hydroxyle, de préciser la position de ce groupement par rapport au cycle, par conséquent celle du groupe organique et de là, la conformation de la molécule toute entière.

Deux vibrations de valence peuvent être particulièrement significatives dans ce domaine :

— ν(CO) de la liaison carbone du cycle-hydroxyle;

— ν(OH) de l'hydroxyle proprement dit.

En ce qui concerne *la vibration* ν(CO), on sait en effet, grâce à l'étude en particulier des isomères du tertiobutyl-4 cyclohexanol, que l'hydroxyle entraîne une absorption à 1062 cm^{-1} s'il est axial, et à 956 cm^{-1} s'il est équatorial [([3]), ([4]), ([5])].

Nous avons enregistré, dans la région 1400-850 cm^{-1}, les spectres du cyclohexanol et des alcools synthétisés, en solution dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Les spectres sont complexes du fait des bandes particulières à chaque groupe alkyle. L'utilisation comme solvant du chloroforme a permis de préciser, par formation de complexe donneur-accepteur, la position des vibrations ν(CO).

Nous avons rassemblé dans le tableau les fréquences des bandes observées et leurs attributions.

Le spectre du cyclohexanol dans CCl_4 présente simultanément deux absorptions à 1068 et 965 cm^{-1} déplacées toutes deux en présence de

chloroforme. Elles correspondent donc à ν(CO) et, avec les auteurs précédents [(1), (3), (4), (5)], nous attribuons la première à la position équatoriale de l'hydroxyle et la seconde à la position axiale. Notons que l'intensité de cette dernière est plus faible que celle de la précédente, ce qui confirme la prédominance de la configuration équatoriale.

Pour $R = CH_3$, iso-C_4H_9 et C_6H_{11}, une seule bande, de forte intensité, est déplacée par effet de solvant; elle figure respectivement à 968, 967 et 961 cm^{-1}, (CCl_4) : nous l'attribuons à ν(CO) correspondant à la position axiale. Aucune absorption n'est observée entre 1050 et 1070 cm^{-1}.

Pour $R = C_2H_5$, on note deux absorptions se déplaçant par effet de solvant : l'une, très intense à 948 cm^{-1} (CCl_4) correspond à la vibration ν(CO) axiale, l'autre, de faible intensité, est due à la présence d'une trace (moins de 1 %) de cyclohexanol qu'il n'a pas été possible d'éliminer totalement.

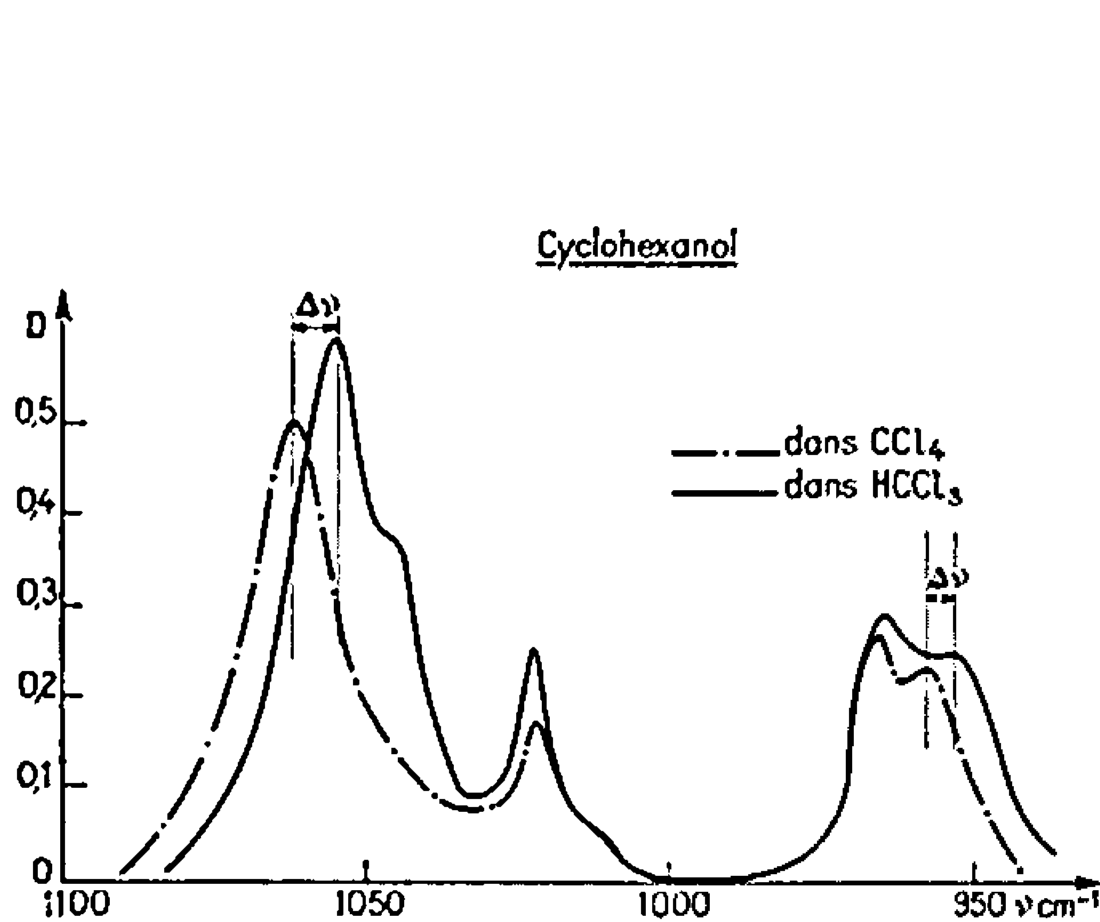


Fig. 1.

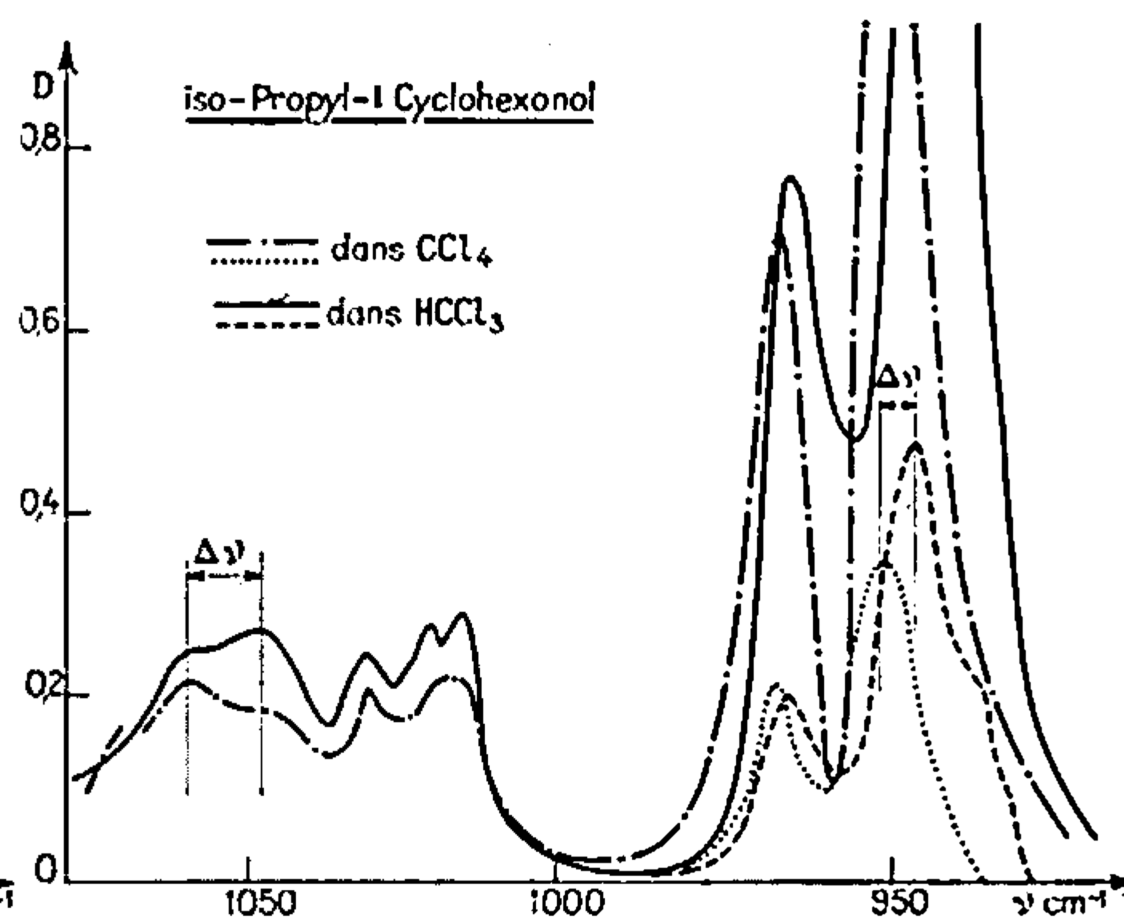


Fig. 2.

Pour $R = $ iso-C_3H_7 et n-C_4H_9, respectivement deux et trois bandes sont sensibles à la complexation.

Dans le n-butyl-1 cyclohexanol, les fréquences à 971 et 958 cm^{-1} (CCl_4) semblent provenir d'un couplage de la vibration relative à ν(CO) axial avec une des vibrations du groupe butyle généralement observée à 960 cm^{-1} (6).

La forte absorption à 951 cm^{-1} pour l'isopropyl-1 cyclohexanol est également attribuée à ν(CO) axial.

Par contre, on observe simultanément dans les deux composés une très faible bande correspondant à la vibration équatoriale (1062 et 1059 cm^{-1} dans CCl_4).

Une faible proportion du conformère équatorial semble donc présente pour ces deux dérivés.

La vibration ν(OH) *de l'hydroxyle* a été étudiée dans la région 4 000-3 300 cm^{-1} en employant une optique permettant d'apprécier des variations de fréquences de l'ordre de 1 cm^{-1}. On a montré en effet qu'il était possible, dans ces conditions, de distinguer ν(OH) axial de ν(OH) équatorial ([7]).

Comme on pouvait s'y attendre, on observe deux zones d'absorption correspondant à ν(OH) libre et ν(OH) associée : seule la bande libre peut être pointée avec précision.

	ν(CO).			ν(OH) (CCl_4).	
Alcools étudiés.	CCl_4.	CS_2.	$HCCl_3$.	ν libre.	ν associé$_4$.
Cyclohexanol	1068 F 965 m	1064 F 961 m	1058 F 958 m	3 620 TF	3 477 m
Méthyl-1 cyclohexanol	968 F	966 F	964 F	3 610 TF	3 488 f
Éthyl-1 cyclohexanol	1068 (*) tf 948 TF	1068 ttf 946 TF	1058 tf 943 TF	3 610 TF	3 488 f
Isopropyl-1 cyclohexanol	1062 tf 951 TF	1061 tf 951 TF	1054 tf 948 TF	3 609 TF	3 503 tf
Butyl-1 cyclohexanol	1059 ttf 971 TF 958 m	1056 ttf 969 TF 954 F	1053 tf 967 TF 952 m	3 613 TF	3 500 f
Isobutyl-1 cyclohexanol	967 TF	967 TF	962 TF	3 611 TF	3 501 tf
Cyclohexyl-1 cyclohexanol	961 F	958 TF	956 F	3 620 TF	3 515 m

ν(cm^{-1}). TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ttf, très très faible.
(*) Trace de cyclohexanol.

Notons que, malgré les dilutions utilisées, un certain pourcentage d'auto-association subsiste. Étant donné que, d'autre part, pour chaque isomère les deux vibrations ν(OH) libres, axiale et équatoriale, sont très voisines, il est en définitive difficile de tirer de l'étude de la position de ν(OH), une conclusion en ce qui concerne la conformation.

En résumé, la spectrographie infrarouge permet de montrer que, dans les méthyl-, éthyl-, isobutyl- et cyclohexyl-1 cyclohexanols, l'hydroxyle est en position axiale, alors que les isopropyl- et butyl-1-cyclohexanols renferment une faible proportion de conformère à OH équatorial. On vérifie d'autre part que le cyclohexanol possède un pourcentage plus important de groupe OH équatorial.

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) G. Chiurdoglu, A. Cardon et W. Masschelein, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 68, 1959, p. 388 et 484.
([2]) M. C. Deschamps, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1965.
([3]) R. A. Pickering et C. C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4931.
([4]) G. Chiurdoglu et W. Masschelein, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 70, 1961, p. 307.
([5]) W. Huckel et J. Kurz, *Ann. Chem.*, 637, 1960, p. 33.
([6]) R. G. Snyder et J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 85; P. Taimsalu et J. L. Wood, *Spectrochim. Acta*, 5, 1959, p. 360; J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 25-44.
([7]) A. R. H. Cole, P. R. Jeffries et G. T. A. Muller, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1222.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sulfures de neptunium.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Marcon**, présentée par M. Francis Perrin.

On a isolé cinq sulfures de neptunium : NpS_3, Np_2S_5, Np_3S_5, Np_2S_3 (α, β et γ) et NpS. Les trois premiers sont isotypiques de leur homologue avec l'uranium, alors que Np_2S_3 dans ses trois variétés est isotypique de Pu_2S_3. Le monosulfure est commun aux trois éléments U, Np et Pu.

Les diverses phases existant dans les systèmes uranium-soufre [1] et plutonium-soufre [2] sont actuellement bien connues. En revanche, la littérature sur le système neptunium-soufre est extrêmement réduite. Un seul sulfure, Np_2S_3, réputé isotypique de U_2S_3, a été signalé [3]. Il est évident que le comportement du neptunium, vis-à-vis du soufre, doit être intermédiaire entre celui de l'uranium et celui du plutonium. C'est en vue de préciser ce comportement que nous avons entrepris l'étude dont les résultats sont décrits dans la présente Note.

Nous disposions d'environ 500 mg de neptunium métallique. La totalité a d'abord été sulfurée complètement par un large excès de soufre. Puis par dissociation ménagée sous vide du sulfure supérieur ainsi obtenu, traitements thermiques et diffusion en phases solides, nous avons pu préparer quatre autres sulfures. La quantité de produits obtenus étant insuffisante pour procéder à des analyses, toutes les phases ont été caractérisées par diffraction aux rayons X et identifiées d'après l'analyse de leurs spectres X avec ceux des sulfures connus de l'uranium et du plutonium.

1. NpS_3. — On l'obtient par sulfuration complète à 500°C, en tube scellé, du neptunium métallique. Son spectre X est du type US_3, la maille est monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 5,36 \pm 1.10^{-2}\,\text{Å}, \quad b = 3,87 \pm 1.10^{-2}\,\text{Å}, \quad c = 18,10 \pm 5.10^{-2}\,\text{Å} \quad \beta = 99°30'.$$

Par analogie avec US_3, on peut conclure que NpS_3 est un polysulfure dérivant de l'ion Np^{4+}.

2. Np_3S_5. — NpS_3 est relativement instable. A 500°C, sous vide, il est complètement dissocié en Np_3S_5, isotypique de U_3S_5. La maille est orthorhombique :

$$a = 7,42 \pm 0,01\,\text{Å}, \quad b = 8,07 \pm 0,01\,\text{Å}, \quad c = 11,71 \pm 0,02\,\text{Å}.$$

D'après des considérations déduites de l'étude des sulfures mixtes du type $(U, Pu)_3S_5$ [4], Np_3S_5 comme U_3S_5 est vraisemblablement un composé ionique contenant des cations dans deux états de valence 4^+ et 3^+ ($M^{IV}S_2$, $M_2^{III}S_3$).

3. Np_2S_3 (α, β et γ). — Np_3S_5 est moins stable que U_3S_5 et donne le sesquisulfure dès 900°C sous vide secondaire. $Np_2S_3\,\alpha$ ainsi obtenu, est isomorphe de $Pu_2S_3\,\alpha$. De même, $Np_2S_3\,\alpha$ se transforme en $Np_2S_3\,\beta$

vers 1200°C et en Np_2S_3 γ vers 1500°C, ces deux dernières variétés également isomorphes de Pu_2S_3 β et γ. Il ne nous a pas été possible d'obtenir Np_2S_3 sous la forme η, isomorphe de U_2S_3, signalée par Zachariasen ([3]).

Comme Pu_2S_3 γ, et à la différence de U_2S_3, Np_2S_3 γ a un paramètre réticulaire variable suivant les conditions de préparation, suggérant un intervalle de composition entre Np_3S_4 et $Np_2S_{3-\varepsilon}$. Le paramètre du sesquisulfure γ(C.C) en présence de NpS, donc correspondant vraisemblablement à la formule Np_3S_4, est égal à 8,440 ± 0,001 Å.

On considère que les sesquilufures α, β et γ sont des composés ioniques correspondant à l'ion Np^{3+}.

4. NpS. — On obtient le monosulfure par réduction du sesquisulfure Np_2S_3 par le neptunium. Le produit obtenu après traitement à 1600°C est d'aspect métallique. La structure est du type NaCl (*cf.* US et PuS) avec $a = 5{,}532$ Å $\pm 1.10^{-3}$.

L'obtention de mélanges en équilibre NpS + Np_3S_4 permet d'affirmer qu'il n'existe pas de sulfure intermédiaire entre le mono- et le sesquisulfure.

5. Np_2S_5. — La liste des sulfures déjà cités, met en évidence une absence remarquable, celle de NpS_2, dont l'existence était cependant prévisible (*cf.* US_2). Tous les essais de préparation par dissociation de NpS_3, même à 400°C, ont conduit systématiquement à la formation de Np_2S_5.

On peut en déduire que NpS_2, s'il existe, a une tension de soufre très légèrement inférieure à celle de NpS_3. Finalement, on a chauffé à 500°C, en tube scellé de très petit volume, un mélange de Np_2S_5 et de soufre correspondant à la composition $NpS_{2,1}$. Le produit obtenu s'est avéré diphasé. A côté de Np_2S_5, on relève la présence d'une phase quadratique, différente des trois variétés connues de US_2 ([1]). Le fait que cette nouvelle phase corresponde à un rapport S/M manifestement supérieur à 2 et inférieur à 3, nous a conduit à la rapprocher de Th_2S_5. Le spectre est bien identique, à quelques réserves près (il faut multiplier le paramètre *a* par $\sqrt{2}$), à celui donné par Graham pour Th_2S_5. Finalement, pour confirmer la formule proposée, nous avons réalisé la synthèse directe de Th_2S_5 et U_2S_5, jusqu'alors inconnu. Les paramètres des mailles quadratiques dans la série isotypique, sont donnés ci-après :

	a.	*c*.
Th_2S_5	7,64	10,20
U_2S_5	7,47	9,88
Np_2S_5	7,40	9,84

L'existence de composés de ce type dans le cas du thorium conduit à les considérer comme des polysulfures.

Nous poursuivons actuellement la résolution de cette structure, apparemment simple.

6. *Oxysulfures.* — La succession des manipulations citées entraîne inévitablement une contamination en oxygène des produits étudiés, se traduisant par l'apparition de quantités croissantes d'oxysulfure. Deux oxysulfures ont été identifiés sur la base de leur isomorphisme avec les oxysulfures d'uranium et de plutonium.

NpOS (type UOS, PuOS) déjà signalé (3) quadratique :

$$a = 3,82 \pm 1.10^{-2}\ \text{Å}, \qquad c = 6,63 \pm 1.10^{-2}\ \text{Å}$$

dérivant de l'ion Np^{4+}.

Np_2O_2S (type Pu_2O_2S) hexagonal :

$$a = 3,95 \pm 1.10^{-2}\ \text{Å}, \qquad c = 6,80 \pm 1.10^{-2}\ \text{Å}$$

dérivant de l'ion Np^{3+}.

Aucun essai n'a été effectué pour mettre en évidence l'existence de $Np_4O_4S_3$, type $Pu_4O_4S_3$ (5) ($M_2^{IV}M_2^{III}O_4S_3$).

Conclusion. — L'ensemble des résultats exposés met bien en évidence le comportement du neptunium vis-à-vis du soufre, intermédiaire entre celui de l'uranium et celui du plutonium. La stabilité de la valence 4 dans les systèmes actinide-soufre décroît régulièrement dans la série U, Np, Pu. (En fait, seule existe la valence 3 dans le cas du plutonium.) Le même trait dominant s'observe pour les oxysulfures, à cela près que la valence 4, d'ailleurs très instable, peut exister même dans le cas du plutonium. La séquence $rU^{n+} > rNp^{n+} > rPu^{n+}$ se traduit par une variation parallèle des mailles cristallines des divers sulfures, toutes les fois que ces derniers sont purement ioniques.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.
(2) J. P. Marcon et R. Pascard, *J. inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2551.
(3) W. H. Zachariasen, *Acta. Cryst.*, 2, 1949, p. 291.
(4) J. P. Marcon et R. Pascard, *Conférence de Twente*, Enchede (Hollande) 12 juin 1967.
(5) J. P. Marcon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1475.

(*Centre d'Études Nucléaires,*
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition du gallium-tétrafluorure d'ammonium en présence d'ammoniac.* Note (*) de M. GUY MERMANT, Mme COLETTE BELINSKI et M. FRANÇOIS LALAU-KERALY, présentée par M. Jean Lecomte.

Le gallium-tétrafluorure d'ammonium, NH_4GaF_4, chauffé en présence d'ammoniac, se décompose pour donner du nitrure de gallium, GaN, après avoir formé deux phases intermédiaires : le gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine, $NH_4GaF_4.NH_3$, et le trifluorure de gallium monoammine, $GaF_3.NH_3$.

Le gallium-tétrafluorure d'ammonium, NH_4GaF_4, est préparé par décomposition sous argon, à 175°C, du gallium-hexafluorure d'ammonium, $(NH_4)_3GaF_6$.

Dès la température ambiante, NH_4GaF_4 fixe lentement de l'ammoniac. En élevant la température, cette fixation devient plus rapide et, à 130°C, on obtient un composé répondant à la formule $NH_4GaF_4.NH_3$, qui correspond à l'addition d'une molécule d'ammoniac sur le gallium-tétrafluorure d'ammonium.

Les résultats des dosages sont les suivants :

Variation de masse observée : 10,30.

Variation de masse calculée : 10,40.

N %, trouvé : 15,44; calculé : 15,49.

A des températures plus élevées, NH_4GaF_4 fixe toujours de l'ammoniac, mais en éliminant du fluorure d'ammonium, par volatilisation suivie de condensation sur les parties froides. En prolongeant l'expérience, on observe qu'une augmentation de masse initiale est suivie d'une diminution de celle-ci. En chauffant NH_4GaF_4 (Ga % : 42,574), à 210°C, on obtient les résultats suivants :

Durée (h).	Ga %.	F %.	N %.	Composition.
14............	39,9	41,6	15,13	$GaF_3.NH_3$, 0,885 NH_4F
38............	45,52	39,95	11,30	$GaF_3.NH_3$, 0,235 NH_4F
53............	47,34	39,6	10,31	$GaF_3.NH_3$, 0,084 NH_4F

A 225°C, l'élimination de NH_4F est totale et la formule du composé obtenu correspond à celle du fluorure de gallium monoammine, $GaF_3.NH_3$.

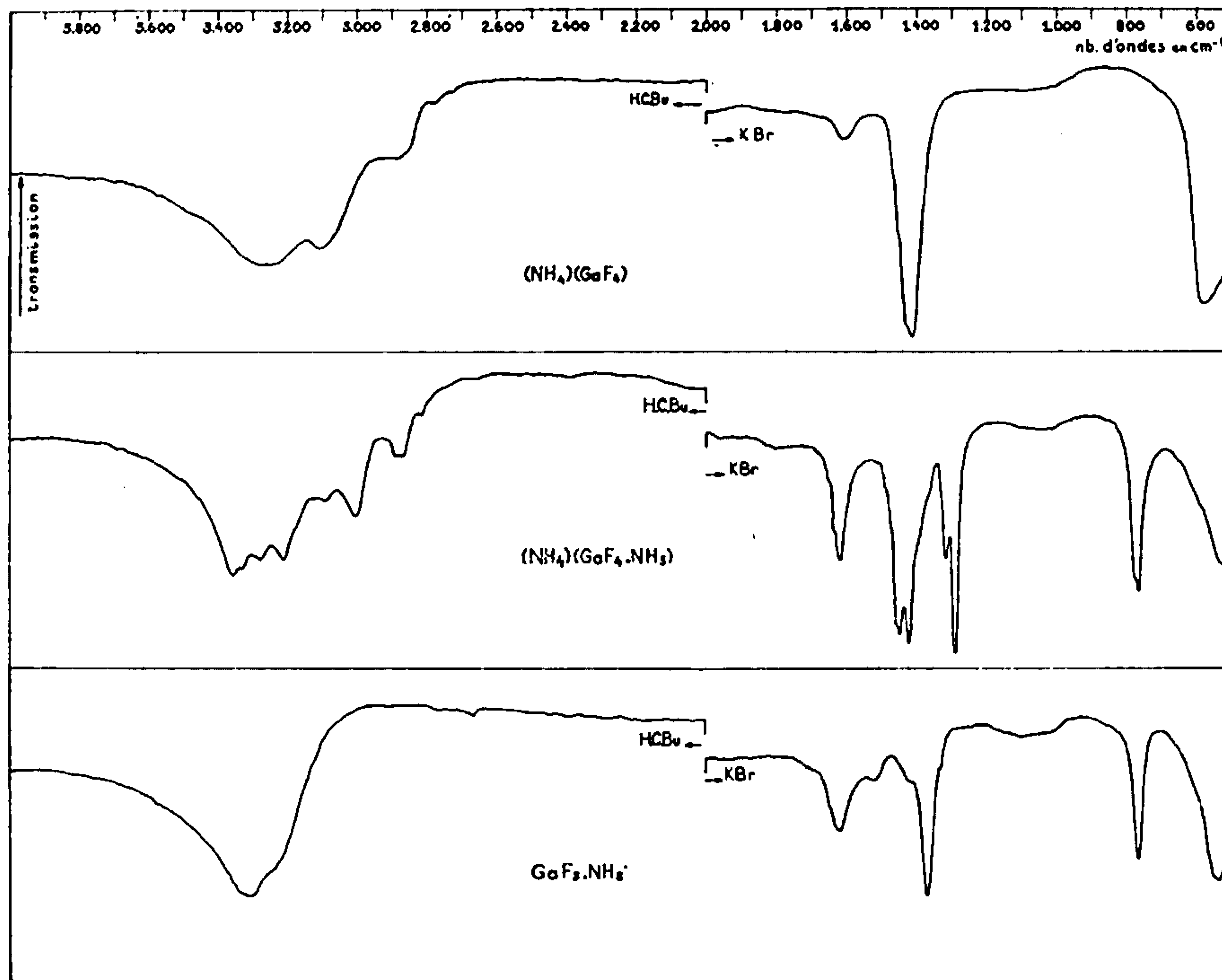
	Ga.	N.	F.
% trouvé..............	48,21	9,69	39,42
% calculé..............	48,50	9,74	39,65

Au-dessus de 260°C, la phase $GaF_3.NH_3$, de couleur blanche, n'est plus stable. Sous courant d'ammoniac, elle donne graduellement naissance à une phase nouvelle, jaune, dont l'analyse a révélé un taux d'azote plus élevé que celui de $GaF_3.NH_3$. La proportion de cette phase va en augmentant et à partir de 300°C elle subsiste apparemment seule. L'analyse du produit final obtenu par chauffage à 600°C montre qu'on se trouve

en présence de nitrure de gallium GaN. Il n'a pas été mis en évidence de phase intermédiaire entre $GaF_3.NH_3$ et GaN.

	Ga.	N.
% trouvé	82,90	16,64
% calculé	83,27	16,73

Les résultats de cette dernière partie des décompositions étaient déjà connus : Hahn et Juza [1] avaient préparé le nitrure de gallium GaN,



Spectre n° 1 : Gallium-tétrafluorure d'ammonium NH_4GaF_4.
» n° 2 : Gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine $NH_4GaF_4.NH_3$.
» n° 3 : Fluorure de gallium monoammine $GaF_3.NH_3$.

par action de NH_3 sur $(NH_4)_3GaF_6$ à 900°C; mais les auteurs ne s'étaient pas intéressés aux diverses étapes de la réaction.

On peut noter que chauffé sous argon $GaF_3.NH_3$ ne se transforme que partiellement en nitrure de gallium. A 600°C le produit obtenu contient 18 % de nitrure de gallium.

Ces hypothèses sont entièrement confirmées par l'examen des spectres infrarouges des différentes phases de l'opération. Ces spectres ont été tracés entre 4 000 et 550 cm^{-1} sur un spectromètre « Perkin-Elmer 421 » à deux réseaux. Pour la région allant de 4 000 à 2 000 cm^{-1} les produits

étaient mis en suspension dans l'hexachlorobutadiène; pour le domaine spectral s'étendant de 2 000 à 550 cm^{-1}, on a utilisé la méthode des pastilles au bromure de potassium.

Sur le spectre infrarouge du gallium-tétrafluorure d'ammonium (spectre n° 1), dans le domaine spectral d'absorption des vibrations de valence ν(NH), les maximums d'absorption sont situés vers 3 250, 3 100 et 2 900 cm^{-1}. La bande intense observée à 1405 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation δ_s de l'ion ammonium [(2), (3)].

Dans le cas du gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine (spectre n° 2) de nombreuses bandes de vibrations apparaissent entre 3 500 et 2 700 cm^{-1}. Les pics observés à des fréquences relativement faibles (3 280, 3 220 et 3100 cm^{-1}) sont vraisemblablement dus aux vibrations de valence ν(NH) de l'ion ammonium; tandis que les bandes situées à 3 350 et 3 325 cm^{-1} correspondraient à celles de l'ammine (3). La multiplicité des pics apparaissant dans cette région montrent que des liaisons hydrogène nombreuses et de forces différentes sont formées dans le cristal (4) Il semble possible d'affirmer étant données les fréquences de vibration ν(NH) observées que le corps analysé est un sel d'ammonium dont l'anion est une ammine. Sur ce spectre infrarouge la vibration de déformation δ_s de l'ion ammonium se trouve dédoublée 1435 et 1405 cm (4). Ce dédoublement proviendrait d'une diminution de symétrie de l'ion ammonium (4).

En s'appuyant sur les résultats de travaux publiés sur ce sujet (3) il est possible d'attribuer les autres bandes d'absorption de ce spectre de la façon suivante :

1610 cm^{-1}	:	δ_d (NH_3)
1280 »	:	δ_s (NH_3)
765 »	:	ρ_r (NH_3)

Sur le spectre infrarouge du fluorure de gallium monoammine (spectre n° 3) on n'observe plus de bande qui puisse être attribuée à l'ion ammonium. Les pics apparaissant sur ce spectre correspondent aux vibrations suivantes :

3 310 et 3 230 cm^{-1}	:	ν (NH_3)
1610 cm^{-1}	:	δ_d (NH_3)
1365 »	:	δ_s (NH_3)
760 »	:	ρ_r (NH_3)

Le spectre infrarouge du nitrure de gallium non représenté ici fait apparaître une bande unique à 575 cm^{-1}.

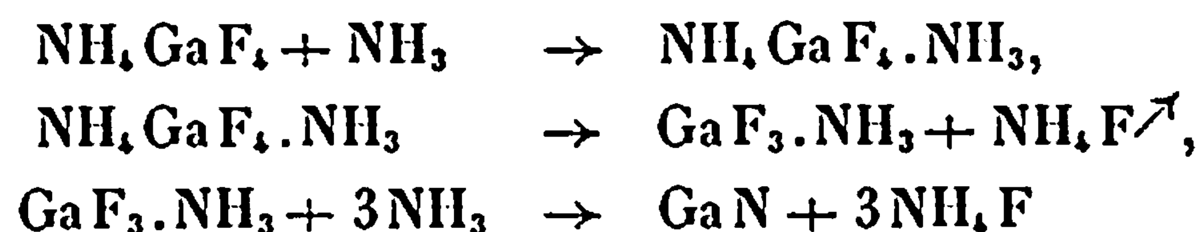
L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter de la façon suivante :

1° De la température ambiante à 140°C il y a fixation d'ammoniac sur le gallium-tétrafluorure d'ammonium pour donner le gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine.

2° Entre 140 et 210°C du fluorure d'ammonium est lentement éliminé et l'on aboutit à la formation de fluorure de gallium monoammine.

3° Enfin au-delà de 250°C il se produit une formation de nitrure de gallium accompagnée d'élimination d'acide fluorhydrique qui se combine avec l'ammoniac pour donner du fluorure d'ammonium.

Les schémas des réactions sont les suivants :



$$NH_4GaF_4 + NH_3 \rightarrow NH_4GaF_4.NH_3,$$
$$NH_4GaF_4.NH_3 \rightarrow GaF_3.NH_3 + NH_4F\nearrow,$$
$$GaF_3.NH_3 + 3NH_3 \rightarrow GaN + 3NH_4F$$

Les fluorures d'indium ont un comportement assez analogue à ceux du gallium. Ils feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) H. Hahn-Juza, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 111.
(2) J. Lecomte, *Spectroscopie dans l'infrarouge* (*Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, 1958).
(3) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley, New York, 1963.
(4) L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, J. Wiley, New York, 1962.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales,*
29, avenue de la Division-Leclerc,
Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* As_2O_5-$CO(NH_2)_2$-H_2O *à* 20°C. Note (*) de M[lles] **Édith Krug, Jeannine Masson** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'établissement du diagramme d'équilibre à la température de 20°C, du système As_2O_5-$CO(NH_2)_2$-H_2O, nous a conduits à caractériser un seul arséniate d'urée : l'orthoarséniate $CO(NH_2)_2 . H_3AsO_4$.

Ce composé se rapproche du seul phosphate nettement défini, mais si ce dernier cristallise dans le système orthorhombique, l'arséniate d'urée serait monoclinique.

Après l'étude des arséniates d'ammonium [1], il nous a paru intéressant d'entreprendre des recherches sur les arséniates d'urée, au sujet desquels nous ne disposions d'aucune donnée bibliographique. Nous avons donc établi le diagramme d'équilibre : As_2O_5-$CO(NH_2)_2$-H_2O à 20°C.

Pour cela, nous avons soumis à l'agitation toute une série d'ensembles que nous avons préparés.

1° en ajoutant de l'urée cristallisée à des solutions de diverses concentrations en acide arsénique;

2° en mélangeant en proportions variées, une solution saturée d'urée avec une solution d'acide arsénique à 69 %, et en procédant, éventuellement, par évaporation dans le vide à la température ordinaire.

L'action directe de l'acide arsénique sur de l'urée ne nous ayant pas fourni la possibilité d'explorer la partie très acide du diagramme, nous avons été amenés, à remplacer l'urée en tant que matière première, par le composé obtenu à l'aide des précédentes méthodes.

Nous nous sommes assurés que les équilibres entre les différentes phases étaient atteints en vérifiant la stabilité du pH des solutions. Comme dans les recherches comparables poursuivies auparavant, nous avons appliqué la méthode des restes.

L'anhydride arsénique a été dosé par la méthode de Fleury. Le dosage par gazométrie de l'urée s'étant révélé imprécis, nous avons opéré par gravimétrie selon la technique de Fosse (formation en solution acétique de la dixanthylurée, par combinaison entre le xanthydrol et l'urée).

Les résultats obtenus nous ont permis d'établir le diagramme ci-joint d'où l'on tire les conclusions suivantes :

1° Un seul arséniate d'urée $CO(NH_2)_2 . H_3AsO_4$, a été caractérisé en présence de solutions dont les compositions ont pour limites : As_2O_5, 72,5 et 24,4 %; urée, 6,1 et 44,3 %.

2° De part et d'autre du domaine de ce composé existent l'hydrate de l'acide arsénique $3As_2O_5 . 5H_2O$ et l'urée.

Le point de transition entre l'urée et l'arséniate d'urée est aisé à mettre en évidence. La différence de densité des phases solides imprégnées de la solution de composition fixe est telle qu'elle entraîne leur séparation en deux couches nettement distinctes.

L'orthoarséniate d'urée se présente en cristaux transparents ayant la forme de tablettes rhombiques ou d'octaèdres plus ou moins développés.

Au microscope polarisant, on observe une extinction selon les diagonales pour les sections en losange et une extinction oblique pour les autres, ce qui laisse prévoir que le composé cristallise dans le système monoclinique.

Le diagramme X de poudre opéré sur un mélange du sel avec un étalon interne, le polyphosphate d'aluminium AlP_3O_9 ([2]), est caractérisé par les distances réticulaires et leur intensité relative rassemblées dans le tableau ci-joint.

d(Å).	i.	d(Å).	i.	d(Å).	i.
9,1	mF	3,243	f	2,258	m
5,8	F	3,014	Fm	2,132	ff
5,53	f	3,005	m	2,062	m
4,885	m	2,906	f	2,035	f
4,583	Fm	2,893	ff	1,976	f
4,435	FF	2,867	ff	1,940	f
4,092	mF	2,766	F	1,934	f
3,882	FF	2,703	ff	1,878	m
3,782	mF	2,663	m	1,802	ff
3,593	F	2,369	f	1,788	f
3,469	f	2,334	m	1,778	f
3,285	F	2,274	ff		

L'arséniate d'urée est très soluble dans l'eau; sa solubilité augmente avec la température :

1300 g pour 1000 g d'eau à 20°C;

1960 g pour 1000 g d'eau à 30°C;

au-delà, il s'hydrolyse.

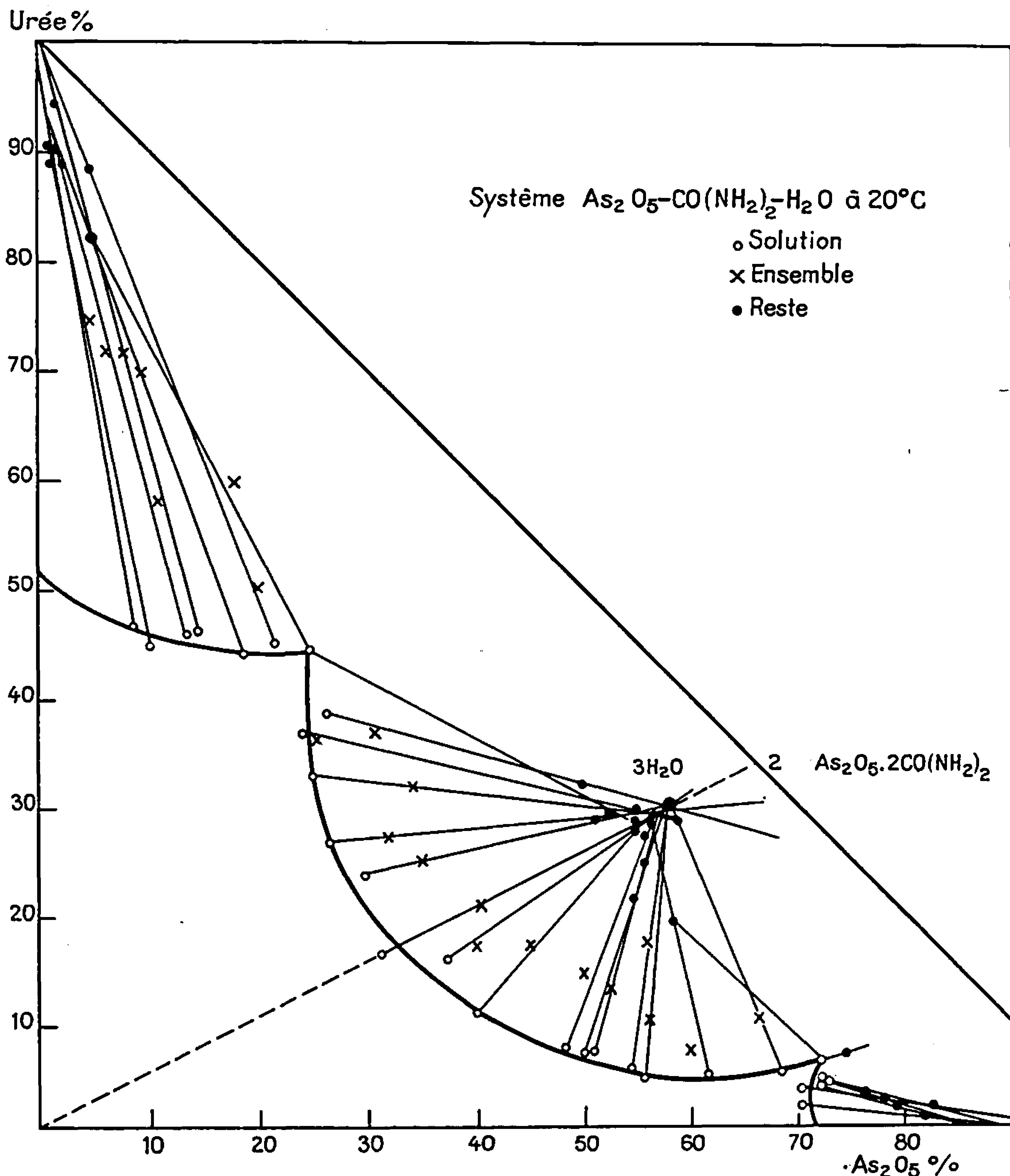
Divers essais de détermination de température de fusion instantanée, nous ont conduits à une valeur moyenne $\theta_f = 107°C \pm 0,5$.

La pyrogénation dans le vide le transforme en métaarséniate d'ammonium à 200°C, lequel se décompose dès 400°C comme nous l'avons vu précédemment ([1]).

Signalons que le métaarséniate d'ammonium obtenu à 200°C se réhydrate rapidement pour donner l'arséniate monoammonique $NH_4H_2AsO_4$, comme le confirme un examen radiocristallographique.

En résumé, l'établissement du diagramme d'équilibre à la température de 20°C, du système As_2O_5-$CO(NH_2)_2$-H_2O, nous a conduits à caractériser un seul arséniate d'urée : l'orthoarséniate $CO(NH_2)_2 . H_3AsO_4$.

Ce nouveau composé se rapproche du seul phosphate nettement défini ([3]), mais si ce dernier cristallise dans le système orthorhombique, l'arséniate d'urée est vraisemblablement monoclinique.



On remarquera, comme on pouvait le prévoir, qu'une seule fonction NH_2 de l'urée réagit avec l'acide arsénique; par contre on ne constate pas la formation de sels basiques comparables aux orthoarséniates bi- et tri-ammoniques ni de sels analogues aux bi- et tri-arséniates monoammoniques signalés par l'un de nous (¹).

(*) Séance du 19 juin 1967.

(¹) C. Duc-Mauge et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1388.

(²) F. d'Yvoire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1237.

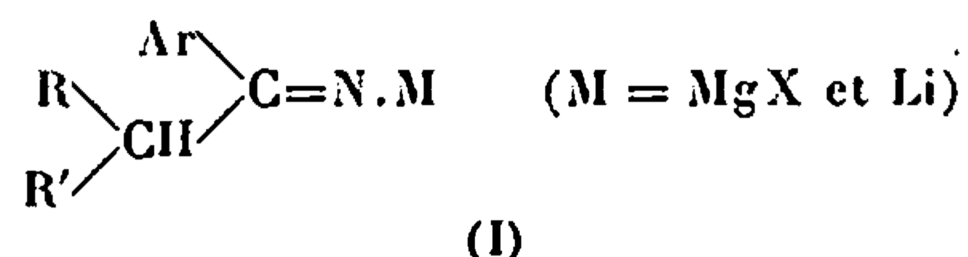
(³) C. Matignon, M. Dode et Mlle Langlade, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1289.

(Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation des cétones α substituées à partir des nitriles par réduction organométallique et alcoylation.* Note (*) de M[lle] THÉRÈSE CUVIGNY et M. HENRI NORMANT, Membre de l'Académie.

Les nitriles ArCN (ou RCH_2CN) sont traités par un excès d'organométallique RCH_2M (ou ArM) en milieu polaire, puis le mélange est alcoylé par un halogénure R'X. Par hydrolyse acide on obtient principalement la cétone Ar.COCH(R)(R').

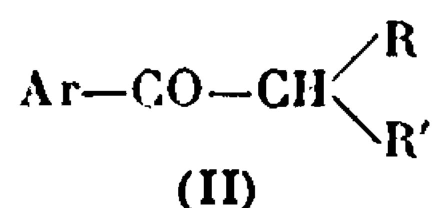
Nous avons préparé les dérivés métalliques des cétimines (I) :

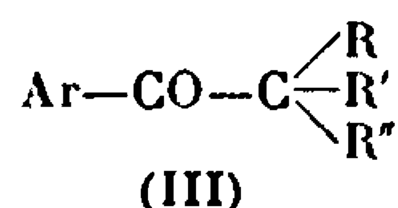


soit par addition de Ph-M aux nitriles aliphatiques, soit, plus généralement, par addition des organomagnésiens (ou lithiens) aux nitriles aromatiques. Dans un cas, celui de la phényl-éthylcétimine, l'imine elle-même a été aussi traitée par EtMgBr pour une étude comparative.

Les composés (I) présentent un hydrogène mobile en α de la liaison >C=N—. Il était à penser qu'en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT), favorable à l'échange H-métal (1), un excès de l'organométallique pourrait attaquer ceux-ci en position α.

Pour vérifier cette hypothèse les composés (I), préparés dans l'éther (ou le THF) au moyen d'un excès d'organométallique (0,2 mole pour 0,12 mole de ArCN) ont été chauffés quelques heures vers 65° dans un mélange HMPT/THF. Le mélange a été ensuite alcoylé par un halogénure R″X, puis hydrolysé en milieu acide. On obtient ainsi un mélange des cétones (II) et (III) où cette dernière domine largement.





Le tableau I donne les résultats obtenus avec un même nitrile (PhCN) et divers organomagnésiens.

Dans le tableau II sont consignés les résultats relatifs à deux magnésiens et divers nitriles; l'agent alcoylant était $n\text{-}C_4H_9I$.

Les résultats du tableau III se rapportent aux organolithiens.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes.

Le solvant joue un rôle important dans ces réactions; celles-ci sont possibles dans le THF seul mais l'addition d'un solvant basique (HMPT) élève de façon notable les rendements; elles n'ont pas lieu dans l'éther et ceci explique que les iminomagnésiens n'aient jamais été alcoylés. Les meilleurs agents d'alcoylation sont les iodures aliphatiques.

TABLEAU I.

Organomagnésien.	R″X.	Produits obtenus (Rdt %).			
CH_3MgBr	n-C_4H_9I	$C_6H_5COCH_3$	(37)	$C_6H_5COC_5H_{11}$ $C_6H_5COCH(C_4H_9)_2$ (53)	(14)
C_2H_5MgBr	»	$C_6H_5COC_2H_5$	(17)	$C_6H_5COCH(CH_3)C_4H_9$	(79)
n-C_3H_7MgCl	»	$C_6H_5COC_3H_7$	(36)	$C_6H_5COCH(C_2H_5)C_4H_9$	(60)
n-C_4H_9MgBr	»	$C_6H_5COC_4H_9$	(34)	$C_6H_5COCH(C_3H_7)C_4H_9$	(61)
iso-C_3H_7MgCl	»	$C_6H_5COCH(CH_3)_2$	(66)	$C_6H_5COC(CH_3)_2C_4H_9$	(30)
$\langle H \rangle$ $\lt^{H}_{MgBr}$	»	C_6H_5CO—$\langle H \rangle$	(53)	$C_6H_5.CO$—$\langle H \rangle$ (with C_4H_9 on the ring carbon)	(faible)
$C_6H_5CH_2MgBr$	»	$C_6H_5COCH_2C_6H_5$	(15)	$C_6H_5COCH(C_6H_5)C_4H_9$	(48)
$C_6H_5CH_2MgBr$	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5COCH_2C_6H_5$	(11)	$C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2C_6H_5$	(58)
C_2H_5MgBr	$CH_2=CH—CH_2Br$	$C_6H_5COC_2H_5$	(faible)	$C_6H_5CO.CH(CH_3)CH_2—CH=CH_2$	(51)

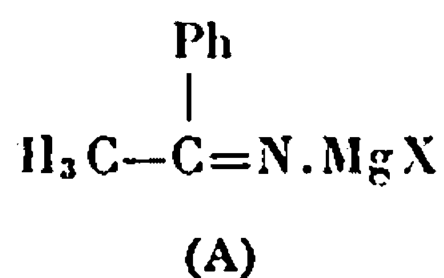
TABLEAU III.

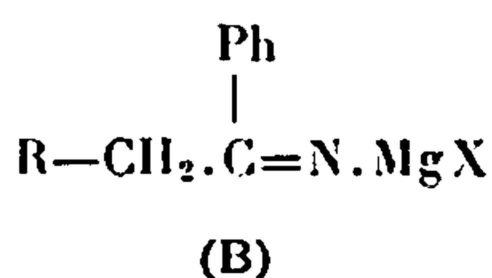
Nitrile.	Organolithien.	R″X.	Produits obtenus (Rdt %).			
C_6H_5CN	C_2H_5Li	n-C_4H_9I	$C_6H_5COC_2H_5$	(très faible)	$C_6H_5COCH(CH_3)C_4H_9$	(70)
»	n-C_4H_9Li	»	$C_6H_5COC_4H_9$	(14)	$C_6H_5COCH(C_3H_7)C_4H_9$	(80)
»	C_2H_5Li	$CH_2=CH—CH_2Br$	$C_6H_5COC_2H_5$	(25)	$C_6H_5COCH(CH_3)CH_2—CH=CH_2$	(60)
C_2H_5CN	C_6H_5Li	n-C_4H_9I	$C_6H_5CO—CH(CH_3)C_4H_9$	(59)		
$(CH_3)_2CH—CH_2CN$	»	»	$C_6H_5COCH(C_4H_9)—CH(CH_3)_2$	(49)		

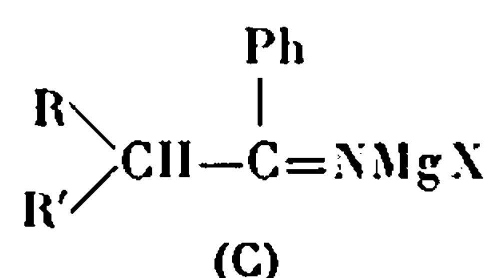
TABLEAU II.

Nitrile.	Organomagnésien.	Produits obtenus (Rdt %).			
$(CH_3)_3C—CN$	C_2H_5MgBr			$(CH_3)_3CCOCH(CH_3)C_4H_9$	(44)
$o\text{-}CH_3C_6H_4—CN$	»	$o\text{-}CH_3C_6H_4—COC_2H_5$	(25)	$o\text{-}CH_3C_6H_4—COCH(CH_3)C_4H_9$	(46)
$CH_3—C_6H_4—CN$	»	$CH_3—C_6H_4—COC_2H_5$	(26)	$CH_3—C_6H_4—COCH(CH_3)C_4H_9$	(69)
$CH_3O—C_6H_4—CN$	»	$CH_3O—C_6H_4—COC_2H_5$	(16)	$CH_3O—C_6H_4—COCH(CH_3)C_4H_9$	(76)
$C_{10}H_7—CN$ (α-naphtonitrile)	»			$C_{10}H_7—CO—CH(C_4H_9)—CH_3$	(63)
N-méthylpyrrole-2-CN (CH_3 sur N)	»	N-méthylpyrrole-2-COC_2H_5	(38)	N-méthylpyrrole-2-$COCH(CH_3)C_4H_9$	(58)
C_2H_5CN	C_6H_5MgBr	$C_6H_5COC_2H_5$	(34)	$C_6H_5COCH(CH_3)C_4H_9$	(57)
$(CH_3)_2CH—CH_2—CN$	»	$(CH_3)_2CHCH_2COC_6H_5$	(43)	$(CH_3)_2CHCH(C_4H_9)—COC_6H_5$	(51)

La structure de l'iminométallique intervient. Si l'on considère la série



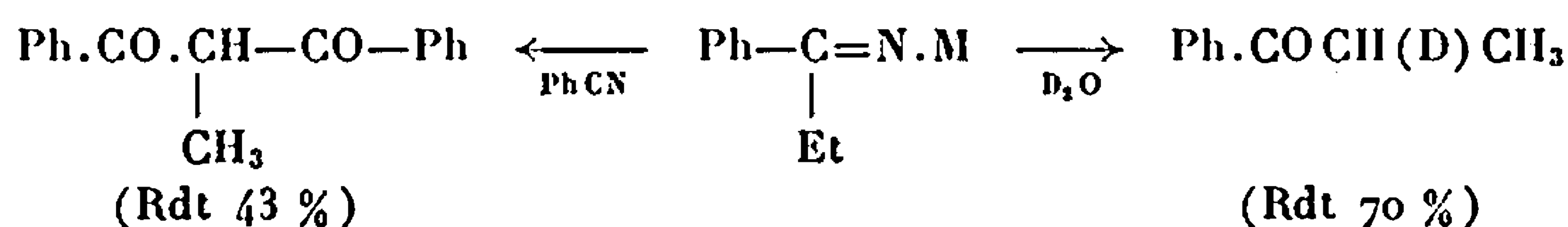




on voit que l'alcoylation est d'autant plus facile que le carbone α est moins substitué : (A) peut être alcoylé deux fois et (B) une fois; l'alcoylation de (C) est faible ou nulle.

L'alcoylation en α des cétones (et des aldéhydes) a été réalisée dans d'excellentes conditions à partir des iminomagnésiens énolisables ([2]). L'ensemble des réactions précédentes constitue une méthode simple et nouvelle conduisant aux mêmes résultats (en ce qui concerne les cétones) à partir des nitriles.

Les réactions ne se limitent pas aux seules alcoylations. Le schéma ci-dessous montre deux autres applications de ce procédé :



Le mécanisme de ces réactions sera précisé par la suite, il semble faire appel au dérivé bis-métallique (ou au bi-anion) de la cétimine.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

([1]) Th. Cuvigny, J. Normant et H. Normant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502. Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000; 1965, p. 1872 et 1881; H. Normant, Th. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

([2]) G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2179.

(Équipe de Recherche associée au Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrrolo-*[1.2-*a*] *pyrimidines.* Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Christian Renault**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les aldéhydes et les cétones α, β-éthyléniques se condensent sur l'amino-2 pyrroline-1 pour donner directement des hydroxy-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidines. Celles-ci sont déshydratées, par chauffage de leur chlorhydrate, en tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidines. Les structures de ces corps sont déduites de leurs spectres R. M. N. et infrarouge.

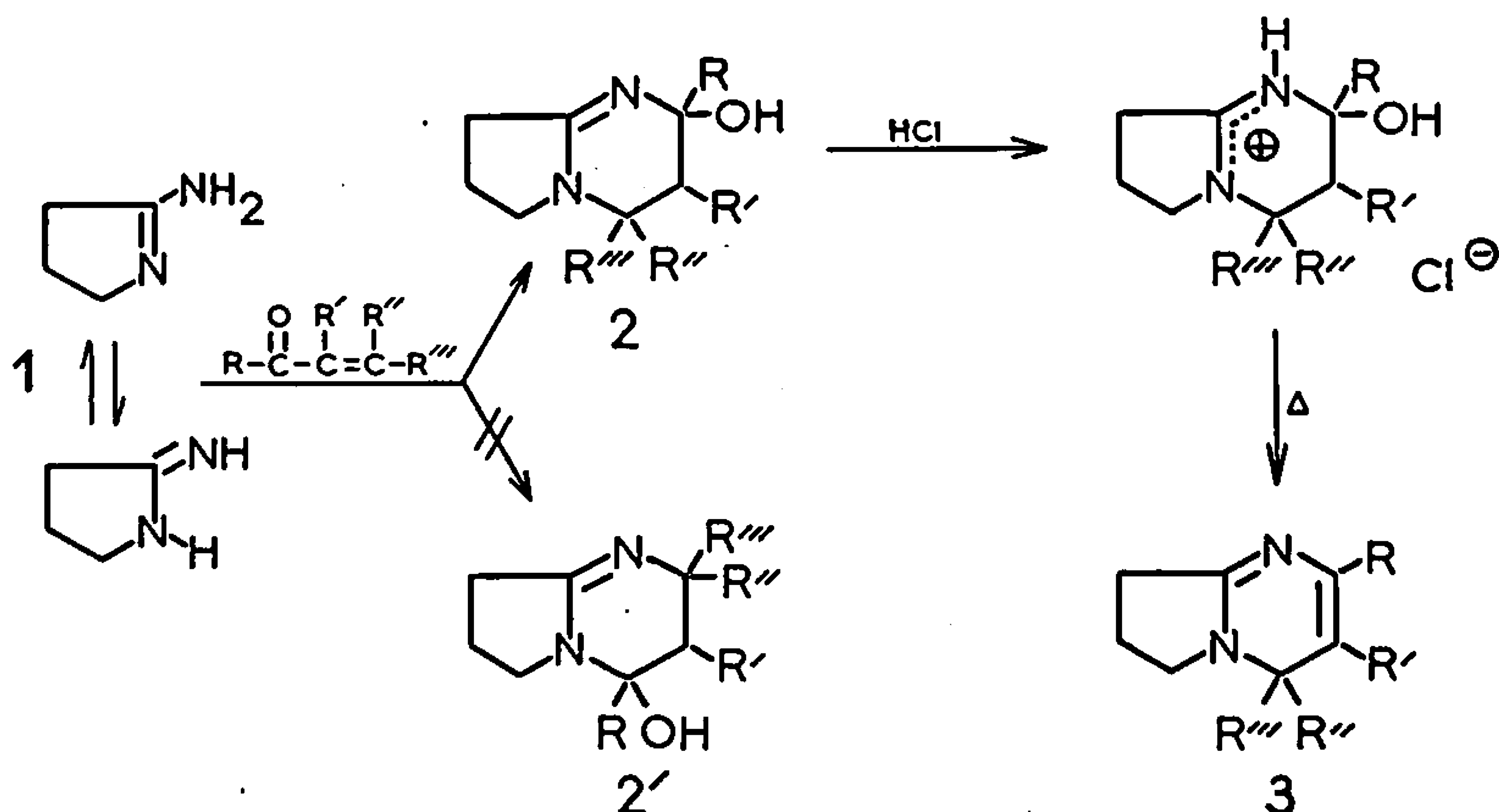
La condensation sur l'amino-2 pyrroline-1, 1, de composés bifonctionnels tels que les esters maloniques, β-cétoniques ou α, β-éthyléniques conduit, on l'a vu [1] à des pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidones. D'une manière analogue, la réaction sur l'amidine, 1, d'aldéhydes ou de cétones α, β-éthyléniques fournit des hydroxypyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidines, 2, qui sont ensuite déshydratées en les hétérocycles insaturés correspondants, 3.

On utilise, comme réactifs, les aldéhydes méthacrylique, crotonique et cinnamique, puis la méthylvinylcétone, l'oxyde de mésityle et la benzalacétophénone. Dans tous les cas, les réactions s'effectuent avec une grande facilité car il suffit de mettre en présence des quantités équimolaires des réactifs en solution dans l'acétone à la température ambiante, pour observer, après quelques heures, la formation d'un précipité cristallin d'une hydroxy-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidine, 2 *a* à 2 *f*. Ces produits, assez solubles dans l'eau pour la plupart et nettement basiques, sont thermiquement peu stables et se dissocient, en général, au voisinage de leur point de fusion. Ils donnent facilement des sels (chlorhydrates ou *p*-toluènesulfonates) et fournissent encore, par action de l'iodure de méthyle à la température ambiante, des iodométhylates assez stables, 4 *a* à 4 *e*.

La déshydratation des hydroxy-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidines, 2 *a* à 2 *f*, est réalisée le plus simplement, à partir de leur chlorhydrate, par un court chauffage à 180-200° sous vide. Exception faite du composé, 3 *e*, qui est isolé sous forme de chlorhydrate, les tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidines peuvent être obtenues à l'état libre. Il est à noter, cependant, que ces produits fortement basiques sont peu stables et s'altèrent rapidement au contact de l'air.

Les structures attribuées aux différents composés dont il vient d'être question doivent être justifiées. La réaction des aldéhydes et des cétones α, β-éthyléniques sur l'amino-2 pyrroline-1, 1, peut, en effet, conduire à plusieurs isomères, c'est-à-dire, en premier lieu, aux quatre produits de monocondensation, car l'addition type Michaël de la double liaison et

celle du carbonyle peuvent se faire l'une ou l'autre sur l'un ou l'autre azote, puis aux deux produits cyclisés correspondants, 2 et 2′.

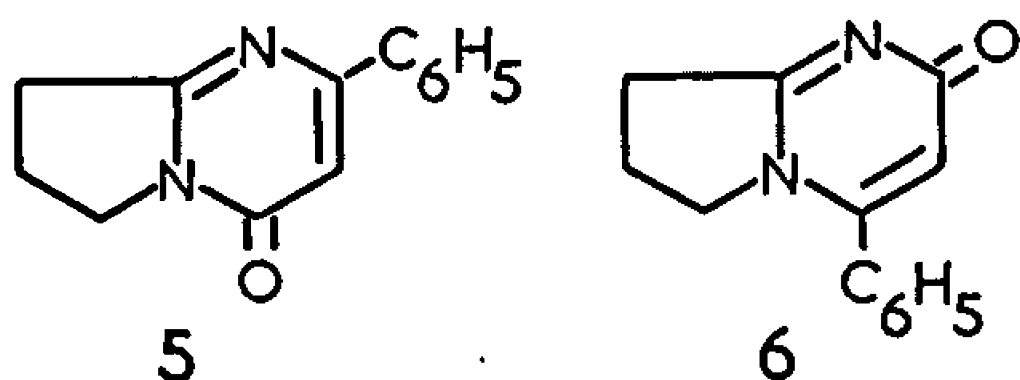


	a	b	c	d	e	f
R	CH_3	H	H	CH_3	H	C_6H_5
R′	H	CH_3	H	H	H	H
R″	H	H	H	CH_3	H	H
R‴	H	H	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5

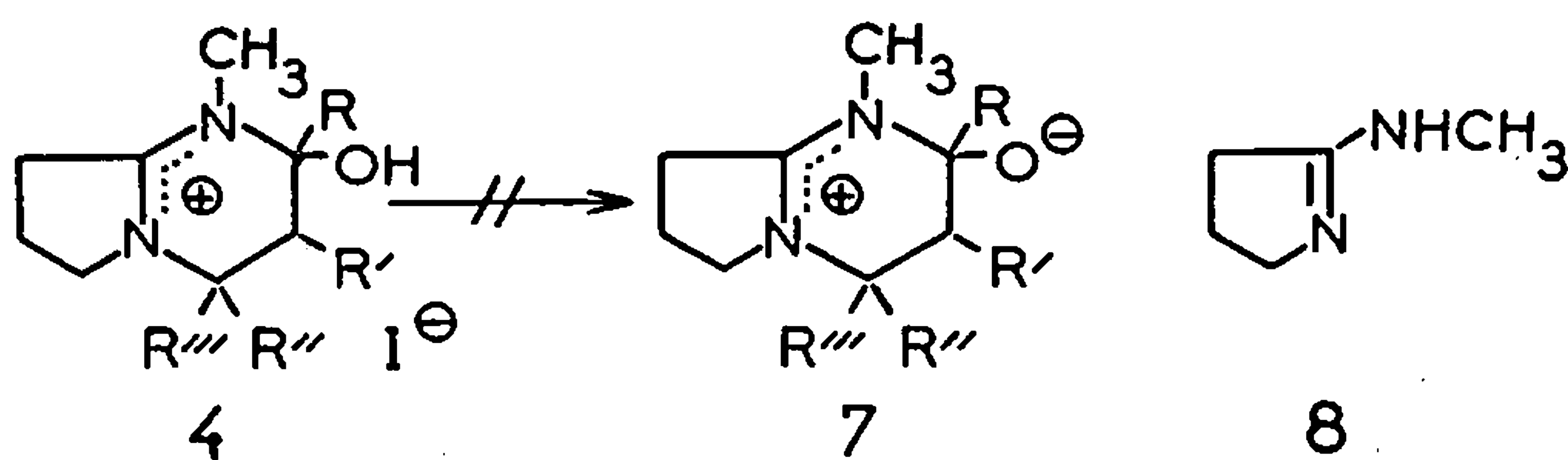
En fait, avec chacun des réactifs utilisés, on n'a toujours isolé qu'un seul corps dont il est facile de voir qu'il possède, chaque fois, une structure cyclique, 2 ou 2′. Dans les spectres de résonance magnétique nucléaire de ces composés, on ne trouve, en effet, aucun signal correspondant aux hydrogènes caractéristiques des divers produits de monoaddition, protons oléfiniques ou aldéhydiques ou à défaut, dans le cas des cétones, du méthyle adjacent à un carbonyle. On y remarque, par contre, entre 6 et 7.10^{-6}, le signal du proton mobile de l'hydroxyle d'une des structures cycliques 2 ou 2′ [2]. Cela est confirmé encore par l'absence dans les spectres infrarouges de ces corps des bandes de groupes carbonyles et par la présence des bandes d'hydroxyles libres et associés par liaisons intermoléculaires (dans CCl_4, bandes fines vers 3 600 cm^{-1} et larges bandes disparaissant par dilution vers 3125 cm^{-1}).

Il est moins aisé de déterminer l'orientation de la double addition du réactif carbonylé α, β-éthylénique sur l'amidine cyclique, 1, c'est-à-dire de différencier les structures 2 et 2′. On y parvient, dans un cas particulier, grâce à une information contenue dans le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un des produits déshydratés, la diphényl-2.4 tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidine, 3 *f*. Ce composé porte deux

substituants phényle; l'un donne un singulet assez fin à $7,35.10^{-6}$, mais l'autre fournit deux massifs bien distincts de deux et trois protons situés respectivement à 7,73 et $7,31.10^{-6}$. Cette différenciation nette pourrait résulter d'un effet d'anisotropie magnétique de la double liaison carbone-carbone du cycle pyrimidinique sur le phényle conjugué. Dans ce cas, la structure 3 *f*, avec la double liaison en 2.3, est certainement exacte, car dans la structure isomère, qui proviendrait de la déshydratation de 2′*f*, la conjugaison du phényle situé en 4 avec la double liaison 3.4 paraît difficile en raison de l'encombrement du cycle voisin. On vérifie, d'ailleurs, qu'il en est bien ainsi pour deux produits isomères apparentés, préparés précédemment et dont on a établi les structures par voie chimique ([1]), la phényl-2 tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinone-4, 5 (deux massifs de deux et trois protons aromatiques à 7,80 et $7,33.10^{-6}$), et la phényl-4 tétrahydro-2.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinone-2, 6 (un singulet de 5 protons aromatiques, à $7,33.10^{-6}$). La structure du corps 3 *f* étant ainsi établie, celle du composé 2 *f* dont il est issu l'est également. Par analogie, on peut raisonnablement attribuer aux autres produits, préparés de la même façon, le même type de structure, c'est-à-dire 2 *a* à 2 *e* et 3 *a* à 3 *e*.



On a mentionné plus haut la préparation des iodométhylates des hydroxypyrrolopyrimidines, 4, qu'on a réalisée, en fait, pour pouvoir obtenir, après élimination de l'hydracide, les dérivés bétaïniques, 7. Jusqu'à présent, on n'y est pas parvenu, ni par chauffage simple, ni par action d'une base organique ou alcaline; les réactions sont complexes et s'accompagnent d'une importante résinification. Signalons, cependant, que le composé tétraméthylé, 4 *d*, traité par l'oxyde d'argent ou le méthylate de sodium, est rapidement scindé en méthylamino-2 pyrroline-1, 8, déjà connue ([3]); cette réaction indésirable a néanmoins le mérite d'indiquer sans ambiguïté le site réactionnel de la méthylation des hydroxypyrrolopyrimidines, 2, par l'iodure de méthyle.



Dérivés de l'hydroxy-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidine, 2 :

(*a*) Méthyl-2..............	$C_8H_{14}N_2O$	prismes (méthyléthylcétone), F_{inst} 157°
(*b*) Méthyl-3..............	$C_8H_{14}N_2O$	plaquettes (méthyléthylcétone), F_{inst} 151°
(*c*) Méthyl-4..............	$C_8H_{14}N_2O$	bâtonnets (oxyde d'isopropyle), F_{inst} 101°
(*d*) Triméthyl-2.4.4.......	$C_{10}H_{18}N_2O$	prismes (méthyléthylcétone) F_{inst} 156°
(*e*) Phényl-4..............	$C_{13}H_{16}N_2O$	aiguilles (méthyléthylcétone) F_{inst} 170°
(*f*) Diphényl-2.4..........	$C_{19}H_{20}N_2O$	bâtonnets (éthanol) F_{inst} 170°

Dérivés de la tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidine, 3 :

(*a*) Méthyl-2..............	$C_8H_{12}N_2$	$É_{1,6}$ 79-80°
(*b*) Méthyl-3..............	$C_8H_{12}N_2$	$É_{1,2}$ 77-78°
(*c*) Méthyl-4..............	$C_8H_{12}N_2$	$É_{1,2}$ 72-73°
(*d*) Triméthyl-2.4.4.......	$C_{10}H_{16}N_2$	$É_{0,75}$ 76°
(*e*) Phényl-4 (chlorhydrate).	$C_{13}H_{15}N_2Cl$	prismes (isopropanol), F_{inst} 250°
(*f*) Diphényl-2.4..........	$C_{19}H_{18}N_2$	bâtonnets jaunes (benzène/éther de pétrole, 1 : 1), F_{inst} 130°

Dérivés de l'iodure de méthyl-1 hydroxy-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinium, 4 :

(*a*) Méthyl-2..............	$C_9H_{17}IN_2O$	aiguilles (isopropanol/oxyde d'isopropyle 1 : 1), F 147°
(*b*) Méthyl-3..............	$C_9H_{17}IN_2O$	» (isopropanol), F_{inst} 158°
(*c*) Méthyl-4..............	$C_9H_{17}IN_2O$	» (isopropanol), F_{inst} 205
(*d*) Triméthyl-2.4.4.......	$C_{11}H_{21}IN_2O$	plaquettes (isopropanol, F_{inst} 165°
(*e*) Phényl-4..............	$C_{14}H_{19}IN_2O$	aiguilles (isopropanol), F_{inst} 146°

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) A. Étienne, A. Le Berre et Ch. Renault, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 365.

(2) Les enregistrements R. M. N. sont faits sur appareil « Varian A 60 » dans $CDCl_3$ et quelquefois également dans $CHCl_3$ ou CCl_4, avec $(CH_3)_4Si$ comme référence interne. Avec les hydroxyhexahydropyrrolopyrimidines, 2, assez fortement basiques, on observe dans $CDCl_3$ un échange isotopique rapide. Le singulet large du proton mobile disparaît en quelques minutes et est remplacé par le pic fin de $CHCl_3$ qui apparaît plus ou moins décalé selon la concentration, entre 7,30 et $7,50.10^{-6}$ environ, sans doute en raison d'une complexation avec le produit.

(3) A. Étienne et Y. Correia, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2660.

(Conservatoire national des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint - Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fonctions thermodynamiques d'activation et mécanisme de la coupure alcaline de l'acétylacétone.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Georges Champetier.

L'entropie d'activation de la scission alcaline de l'acétylacétone est égale à — 31 cal/°C dans les milieux les moins basiques et devient très fortement négative dans la soude normale ($\Delta S^{\ddagger} = -50$ cal/°C).

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer ces résultats.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que la courbe de variation avec le pH des constantes de vitesse de la coupure alcaline de l'acétylacétone peut être interprétée de la manière suivante :

1° Pour les pH inférieurs à 11,3 l'allure de la courbe met en évidence la variation du degré d'ionisation de la dicétone avec le pH; la réaction est catalysée spécifiquement par les ions hydroxyles et la vitesse s'exprime par la relation

$$v = k_1[OH^-][CH],$$

CH désignant la forme dicétonique non dissociée.

2° Pour les pH supérieurs à 11,3 la loi cinétique devient plus complexe et nécessite l'addition d'un terme d'ordre deux par rapport à OH^-, qui devient prépondérant dans les milieux les plus basiques :

$$v = k_1[OH^-][CH] + k_2[OH^-]^2[CH].$$

Dans le but de préciser le mécanisme des réactions de coupure dans les différentes zones de pH, nous avons complété cette étude par la détermination des enthalpies et des entropies d'activation de ces réactions.

Principe des déterminations des fonctions thermodynamiques d'activation. — Nous avons réalisé des cinétiques de coupure de l'acétylacétone à trois températures et calculé les constantes k_1 et k_2 à partir des valeurs expérimentales k_{obs}, déterminées respectivement au voisinage de pH 10 et dans la soude normale :

$$k_1 = k_{obs}\frac{(1+\alpha)[K_a + (H_3O^+)]}{K_e},$$

$$k_2 = k_{obs}\frac{(1+\alpha)\,K_a}{K_e},$$

K_a désignant la constante d'acidité apparente de la dicétone et α le rapport [énol]/[cétone].

Les constantes k_1 et k_2 que nous désignerons par k d'une manière générale sont liées à l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\ddagger}$ et à l'entropie $\Delta S^{\ddagger}$ par l'équation

$$\log_e \frac{hk}{\mathrm{k}T} = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

dans laquelle h, k et R désignent respectivement les constantes de Planck, de Boltzman et des gaz parfaits.

Si l'on porte sur un graphite $\log_{10}(hk/\mathrm{k}T)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente permet de calculer $\Delta H^{\ddagger}$.

De même $\Delta S^{\ddagger}$ peut être déterminée à partir de la pente de la droite

$$T \log_{10} \frac{hk}{\mathrm{k}T} = f(T).$$

Résultats. — Les constantes de vitesse expérimentales à 25, 35 et 45°C et aux différents pH sont rassemblées dans le tableau I :

Tableau I.

$k_{obs} . 10^5$ (mn^{-1}).

pH	9,80.	10,00.	10,30.	10,60.	NaOH N.
25°C	14,2	15,0	15,6	15,7	1 010
35 »	44,2	45,7	46,6	47,0	2 020
45 »	126	130	131	133	3 600

Les valeurs indiquées pour les pH faiblement basiques ont été relevées sur des courbes de variation de k_{obs} en fonction du pH.

Nous indiquons dans le tableau II les valeurs des constantes d'ionisation K_a et des taux d'énol α [(2), (3)] nécessaires au calcul des constantes de vitesse k_1 et k_2.

Tableau II.

T(°C)	25.	35	45
$K_a . 10^{10}$	9,75	11,2	13,0
α	0,21	0,18	0,16

Les valeurs calculées des enthalpies et des entropies d'activation sont reportées dans le tableau III.

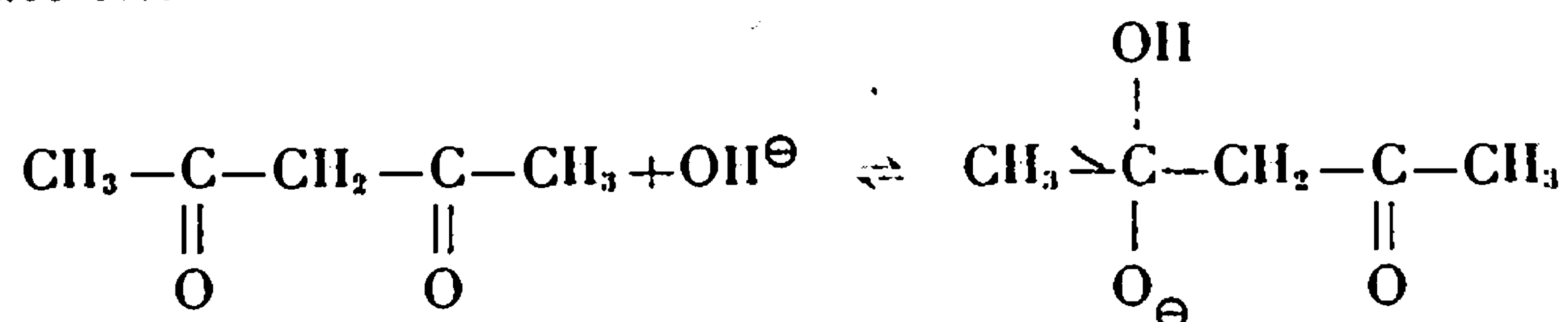
Tableau III.

pH	9,80.	10,00.	10,30.	10,60.	NaOH N.
$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal)	+ 8,9	+ 8,8	+ 8,7	+ 8,8	+ 0,7
$\Delta S^{\ddagger}$ (cal/°C)	—30,8	—30,9	—31,5	—31,2	—50

Mécanismes de coupure. — Le tracé des courbes de pH et la mesure des fonctions thermodynamiques d'activation nous ont permis d'envisager,

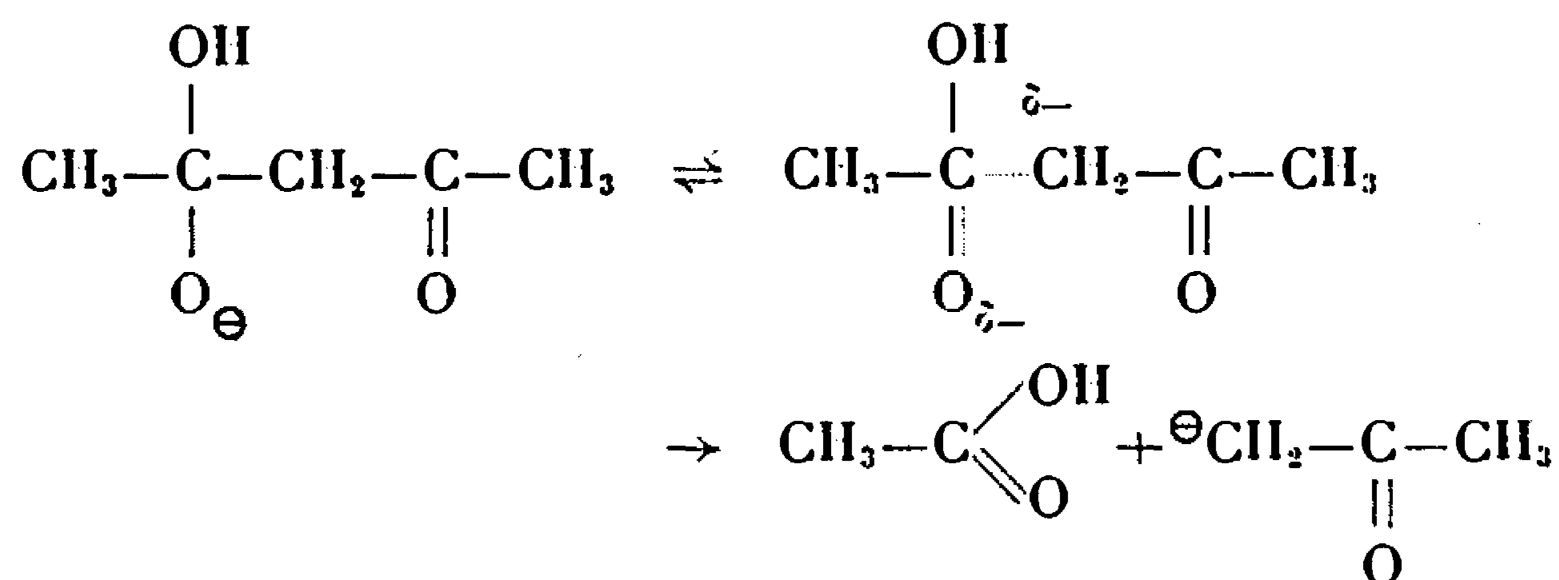
pour la coupure alcaline de l'acétylacétone, des mécanismes que l'on peut résumer de la manière suivante :

1° *Formation d'un anion par addition d'un ion hydroxyle sur un carbonyle de l'acétylacétone* :

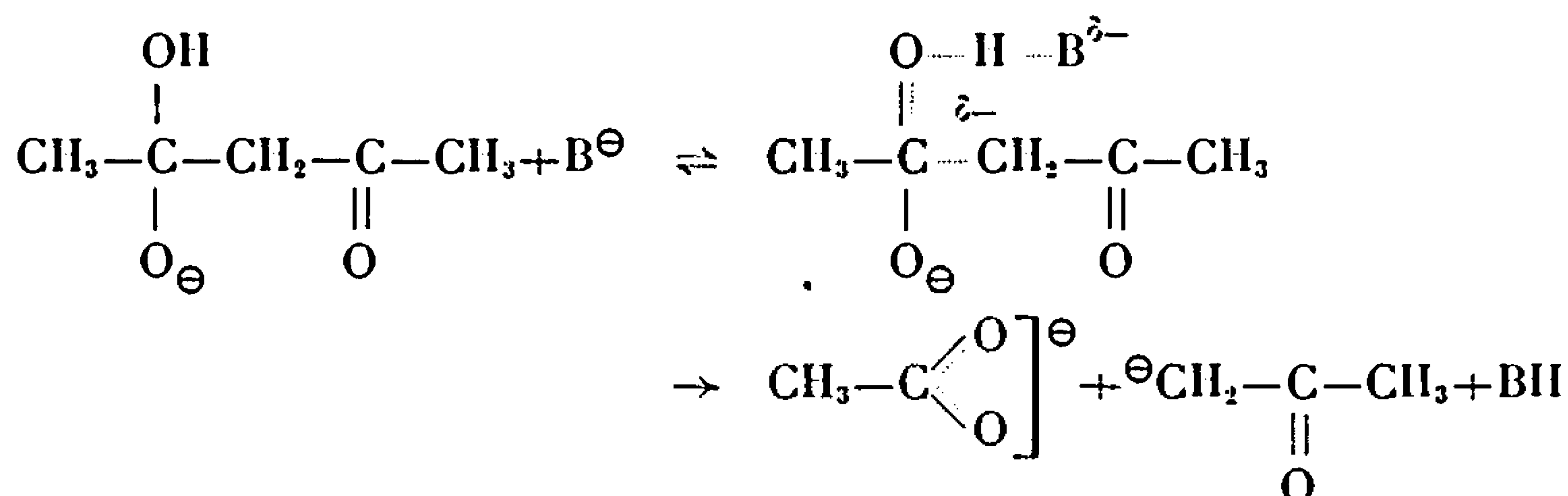


2° *Réaction lente de coupure de l'anion :*

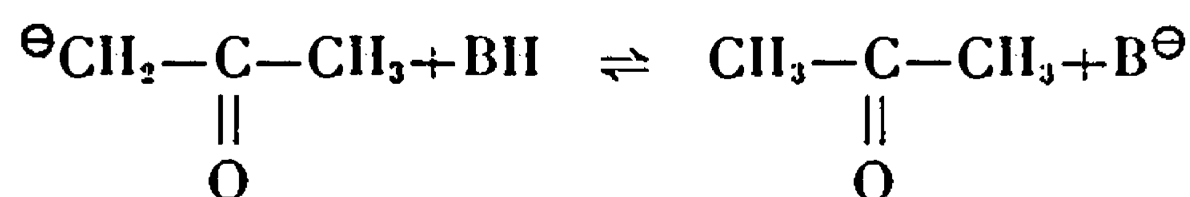
— aux pH les moins basiques :



— aux pH les plus basiques :



3° *Protonation rapide du carbanion formé :*



Pour les pH les moins basiques, le mécanisme que nous proposons est confirmé par trois données expérimentales :

a. la réaction est du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyle;

b. elle est catalysée spécifiquement par OH^-;

c. son entropie, voisine de — 30 cal, est la somme de l'entropie négative de formation de l'anion et de l'entropie plutôt positive de la réaction de coupure.

Pour expliquer la valeur fortement négative de l'entropie d'activation $(\Delta S^{\ddagger} = -50 \text{ cal})$ dans les milieux les plus basiques, nous avons été amenés à modifier le mécanisme proposé par les auteurs qui nous ont précédés [4].

Le complexe de transition que nous envisageons dans l'étape lente, englobant une molécule de catalyseur, a certainement une entropie de formation négative qui ajoutée à celle de la formation de l'anion peut justifier la valeur que nous avons mesurée dans la soude normale.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) J. P. CALMON et P. MARONI, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 319.
(2) J. P. CALMON et P. MARONI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 519.
(3) Y. MARAVAL, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1965.
(4) R. G. PEARSON et E. A. MAYERLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 926.

(*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de dérivés* trans *ditosyloxy tétrahydrofuranniques* ([1]). Note (*) de Mlle **Janine Cleophax**, MM. **Jean Hildesheim** et **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 D-xylitol et ses dérivés (V, VI) ont été préparés à partir de l'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 diisobutyl dithioacétal D-xylose. L'action de l'iodure de sodium sur (VI) a conduit à l'oléfine (VII).

Dans de précédentes publications [([2]) à ([6])] nous avons envisagé l'étude des déplacements nucléophiles sélectifs sur des systèmes *cis* di-tosyloxy-3.4 tétrahydrofuranniques optiquement actifs. Il était intéressant d'examiner le même type de réactions dans le cas de dérivés *trans* ditosyloxy-3.4 tétrahydrofuranniques.

La synthèse de l'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 diisobutyl dithioacétal D-xylose (I) a été décrite dans la première Note de cette série ([3]). Ce composé présente la stéréochimie *trans* autour de la liaison C-3, C-4 envisagée. Mais notre expérience ainsi que les résultats d'autres auteurs ([7]) suggèrent que (I) dans lequel le groupement thioaldyle se trouve favorablement placé par rapport au tosyloxy-4 pour un déplacement intramoléculaire ne peut être considéré comme un produit de départ idéal pour une étude systématique de ce genre.

Il nous a semblé qu'un dérivé *trans* ditosyloxy tétrahydrofuraunique portant sur le carbone 2 un groupement hydroxyméthyl substitué (V-VI) serait plus approprié.

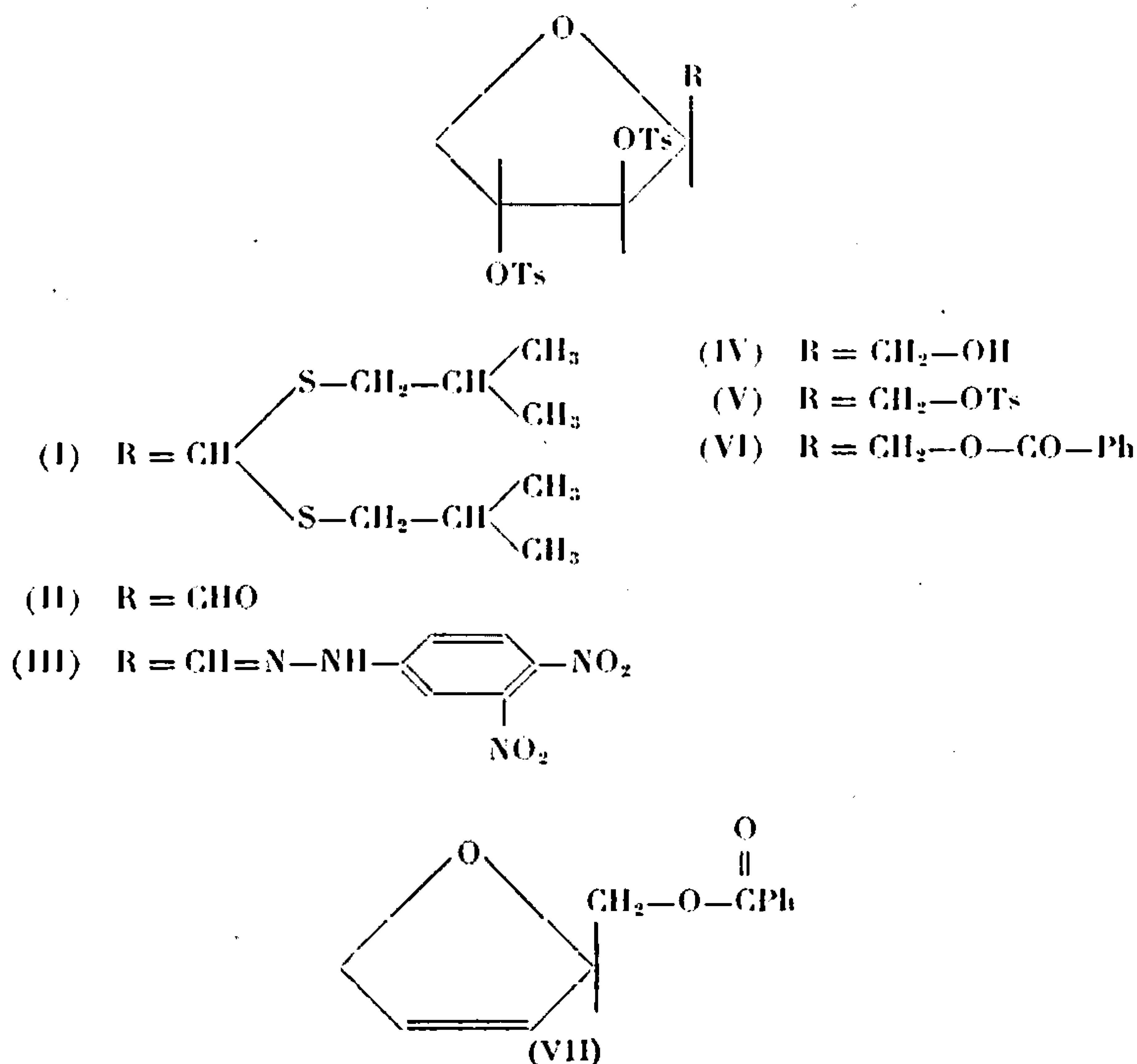
Nous rapportons dans cette Communication la synthèse de dérivés de l'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 D-xylitol (IV) et le comportement de l'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 O-benzoyl-1 D-xylitol (VI) en présence du réactif iodure de sodium-diméthylformamide.

L'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 diisobutyl dithioacétal D-xylose (I) est traité par le brome en milieu acide acétique aqueux, le groupement dithioacétal est clivé et l'aldéhyde correspondant isolé. L'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 *aldéhydo* D-xylose (II) présente une bande carbonyle intense à 1745 cm^{-1} et donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone cristallisée (III). [F 169-170°; $[\alpha]_D^{22}$ — 67°,5 (c = 0,9; chloroforme).]

L'anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 D-xylitol (IV) est obtenu par réduction de l'aldéhyde (II) par le borohydrure de sodium. Par action du chlorure de tosyle dans la pyridine, l'alcool (IV) [F 112-113°; $[\alpha]_D^{23}$ + 33°,8 (c = 1,2; chloroforme)] est converti en anhydro-2.5 tri-O-tosyl-1.3.4 D-xylitol (V) [F 118-120°; $[\alpha]_D^{22}$ + 38°,5 (c = 1,2; chloroforme)] et par action du chlorure

de benzoyle dans la pyridine en anhydro-2.5 di-O-tosyl-3.4 O-benzoyl-1 D-xylitol (VI) [F 141-142°; $[\alpha]_D^{28} + 66°,6$ ($c = 1,2$; chloroforme).]

Sur ce dérivé (VI) nous avons fait agir l'iodure de sodium dans le diméthylformamide en présence de poudre de zinc [réactif de Tipson et Cohen ([10])] La réaction effectuée dans des conditions identiques sur le dérivé ditosyloxy *cis* correspondant ([5]) avait conduit à l'oléfine (VII) avec un rendement de 86 %. Dans le cas actuel, la chromatographie en couche mince montre la formation d'un produit de même R_f que l'oléfine (VII) obtenue précédemment, d'un produit mineur et d'une faible quantité de produit de



départ. L'oléfine (VII) [$É_{0,02}$ 85°; n_D^{21} 1,5317; $[\alpha]_D^{22} + 101°$ ($c = 1,1$; chloroforme)] a été isolée par distillation avec un rendement de 45 % et identifiée à un échantillon authentique (même point d'ébullition, temps de rétention en chromatographie gaz-liquide, pouvoir rotatoire et indice de réfraction, spectres de R. M. N. superposables). Le produit mineur a été identifié au benzoate de furfuryle par comparaison avec un échantillon authentique.

Le rendement en oléfine (VII) (45 %) est en bon accord avec les résultats obtenus dans la série des cyclitols ([8]), dans la série pyranoside ([9]) et dans le cas du di-O-tosyl-3.4 isopropylidène-5.6 D-mannitol ([10]) pour le même genre de réactions (systèmes ditosyloxy *trans*) [([11]), ([12])].

Récemment ([13]), la réaction de di-O-d-toluène-sulphonate secondaires vicinaux en série tétrahydrofurannique avec l'iodure de sodium a été étudiée.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

([1]) 7e Communication; 6e, *voir* ([2]).

([2]) J. Hildesheim, J. Cleophax, S. D. Gero et R. D. Guthrie, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

([3]) J. Cleophax et S. D. Gero, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5505.

([4]) J. Cleophax, S. D. Gero et R. D. Guthrie, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 567.

([5]) J. Cleophax et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1441.

([6]) J. Hildesheim, J. Cleophax et S. D. Gero, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1685.

([7]) N. A. Hughes et R. Robson, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 2366.

([8]) S. J. Angyal et P. T. Gilham, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 375.

([9]) E. Albano, D. Horton et T. Tsuchiza, *Carbohydrate Research*, 1966, p. 349.

([10]) R. S. Tipson et A. Cohen, *Carbohydrate Research*, 1965, p. 338.

([11]) Les composés décrits dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

([12]) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation générale de la Recherche Scientifique et Technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 61 FR 172.

([13]) J. Defaye et J. Hildesheim, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 940.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pour réduire la part de hasard dans la recherche des dédoublements spontanés.* Note (*) de M. **Jean Jacques**, Mme **Claudine Fouquey**, Mlle **Jacqueline Gabard** et M. **William Douglas**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

L'équation de Schröder-Van Laar, appliquée aux mélanges d'antipodes optiques, permet de prévoir, pour une chaleur de fusion de 10 kcal/mole, le point de fusion maximal probable Tr d'un conglomérat d'énantiomères fondant à T_A. Par cette méthode, sept nouveaux cas de « mélanges racémiques » ont été détectés.

La relation générale de Schröder-Van Laar, appliquée au cas du mélange de deux antipodes optiques qui ne forment pas de racémiques vrais, peut s'écrire

$$\log x = \frac{\Delta H_A^F}{4,575}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right), \quad (1)$$

où x représente la fraction molaire d'un des antipodes pour un mélange fondant à T (en °K), ΔH_A^F sa chaleur de fusion et T_A sa température de fusion [(1), (2)]. Cette équation fournit la température Tr de fusion d'un racémique (conglomérat) (c'est-à-dire T, lorsque $x = 0,5$).

La chaleur de fusion molaire des composés organiques peut varier dans de très larges limites, par exemple de 0,2 pour le méthane à 50,0 kcal/mole pour la tristéarine, mais pour les corps solides à la température ordinaire, elle est très généralement comprise entre 4 et 10 kcal/mole (3).

En introduisant dans l'équation (1) cette valeur moyenne maximale de la chaleur de fusion ($\Delta H_A^F = 10$ kcal/mole), on peut calculer le point de fusion maximal probable Tr d'un conglomérat — s'il existe — d'antipodes fondant à T_A. Si, au-dessous de cette température, l'existence d'un racémique vrai n'est pas exclue, au-dessus de cette température, un conglomérat devient très improbable. *Corollairement, ne connaissant que les points de fusion d'un racémique et des antipodes qui le constituent, on peut savoir si l'on a de bonnes chances d'être en présence d'un conglomérat.*

Pour éprouver l'efficacité des idées qui précèdent, nous avons arbitrairement choisi de reproduire un travail de Fourneau et Balaceano (4) sur les dérivés des acides naphtoxy-1 (ou 2) propioniques pour lesquels, d'après les points de fusion indiqués, les conditions d'existence de conglomérats paraissaient favorables dans un certain nombre de cas (Tableau I).

Bien que les données de Fourneau et Balaceano soient manifestement fausses pour plusieurs de ces composés (vraisemblablement par suite d'interversions d'échantillons), sur les sept cas où notre calcul faisait espérer des conglomérats, nous en avons trouvé six.

Nous avons également vérifié que le diamino-2.2′ dinaphtyle-1.1′ dédoublé selon Kühn et Goldfinger (5) était, lui aussi, un conglomérat.

TABLEAU I.

	F antipode (°C).	$[\alpha]_D^{20}$ ([a]).	F racémique (mesuré).	F maximal probable du conglomérat.	Nature du racémique ([c]).	Chaleurs de fusion ([d]). ΔH_A^F.	ΔH_R^F.
1. Acide naphtoxy-1 propionique..........	128	+47,1 é	156	105	R. V.	6,8	6,9
2. Naphtoxy-1 propionamide..............	202	+100,0 a	172	173	C	9,5	9,1
3. Naphtoxy-1 propionanilide.............	164	+222,9 a	138	139	C	9,1	8,6
4. Acide nitro-4 naphtoxy-1 propionique...	146	+52,2 é	176	121	R. V.	–	–
5. Nitro-4 naphtoxy-1 propionamide.......	228	+37,6 a	203	196	C ([b])	8,9	8,6
6. Nitro-4 naphtoxy-1 propionanilide......	{ 210 { 221	+94,7 a	187	190	C	7,9	{ 9,3 { 7,9 ([b])
7. Acide naphtoxy-2 propionique..........	119	—100,0 a	108	96	R. V.	–	–
8. Naphtoxy-2 propionamide..............	187	—15,8 a	158	159	C	9,2	8,7
9. Naphtoxy-2 propionanilide.............	148	—13,9 a	130	115	R. V.	–	–
10. Acide nitro-1 naphtoxy-2 propionique...	185	+127,0 é	193	157	R. V.	–	–
11. Nitro-1 naphtoxy-2 propionamide.......	190	—41,8 é	158	163	R. V.	7,5	6,9
12. Nitro-1 naphtoxy-2 propionanilide......	212	—122,0 a	{ 173 { 187 ([b])	181	C ([b])	10,8	9,9
13. Diamino-2.2′ dinaphtyle-1.1′...........	242	—160,0 b	{ 186 ([b]) { 191	208	C ([b])	6,3	6,9

([a]) Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à une concentration voisine de 1 %. Les solvants sont indiqués : é, éthanol à 96°; a, acétone; b, benzène.

([b]) Après fusion et resolidification.

([c]) R. V., racémique vrai; C, conglomérat.

([d]) Les chaleurs de fusion du racémique (ΔH_R^F) et d'un antipode (ΔH_A^F) sont exprimées en kcal/mole et ont été mesurées avec le microcalorimètre D. S. C. 1. « Perkin-Elmer ».

Ce dernier et les précédents ont été mis en évidence par l'identité des spectres infrarouges des racémiques et des corps dédoublés [(6), (7), (8)] (à l'état cristallin), ainsi que par les diagrammes de phases entre antipodes (9). Dans trois cas (5, 12 et 13), le spectre infrarouge du racémique obtenu par cristallisation dans un solvant est différent de celui des antipodes, mais le produit fondu et resolidifié présente le même spectre que les corps actifs.

Les diagrammes de phases des énantiomères de 12 et 13 respectivement ont été établis en utilisant un microcalorimètre différentiel enregistreur, selon (10). Les enregistrements révèlent, dans le premier cas, une transition *exothermique* racémique vrai → conglomérat à 173°; dans le second exemple, la transition conglomérat → racémique vrai, à 186° est *endothermique*.

Si l'on se souvient que le nombre des conglomérats connus (mis en évidence par analyse thermique ou à l'occasion de dédoublements spontanés) ne dépasse sans doute pas la cinquantaine, il nous paraît, pour conclure, que cette possibilité de détection des « mélanges racémiques », même avec la marge d'incertitude qu'elle comporte, n'est pas dépourvue d'intérêt.

C'est ainsi que, dans le cas d'une séparation déjà décrite par cristallisation fractionnée de sels diastéréoisomères, la méthode proposée suggère qu'il peut être plus efficace de cristalliser les antipodes partiellement dédoublés plutôt que leurs sels. Elle permet finalement, à partir de données de la littérature limitées aux points de fusion, sinon de prévoir à coup sûr, du moins d'attirer l'attention sur les dédoublements spontanés possibles et d'orienter vers des méthodes de résolution par cristallisation directe [(11), (12)].

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950, p. 378-398.
(2) H. Mauser, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 299 et 307.
(3) J. Timmermans, *Les constantes physiques des composés organiques cristallisés*, Masson, Paris, 1953, p. 451-482.
(4) E. Fourneau et Balaceano, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1925, p. 1616.
(5) R. Kühn et P. Goldfinger, *Ann.*, 470, 1929, p. 183.
(6) C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 477.
(7) E. L. Eliel et J. T. Kofron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4585.
(8) H. Brockmann et H. Musso, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 241.
(9) H. W. B. Roozeboom, *Z. phys. chem.*, 28, 1899, p. 494.
(10) C. Fouquey et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 165.
(11) G. Amiard, *Experientia*, 15, 1958, p. 38.
(12) R. M. Secor, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 297.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France,* 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation prototropique du (propyne-2 yl-1)-9 anthracène et de ses dérivés. Synthèse et étude spectrographique.* Note (*) de M. **Romuald Skowronski**, présentée par M. Henri Normant.

Le (propyne-2 yl-1)-9 anthracène et ses dérivés mono et diacétyléniques comportant des structures du type propargylanthracène ont été transformés en des isomères propynyliques et alléniques par action des bases. L'étude spectrographique (infrarouge, ultraviolet et R. M. N.) de ces composés a été effectuée.

La préparation du (propyne-2 yl-1)-9 anthracène et de ses dérivés a déjà fait l'objet de travaux précédents [(1), (2)].

Tous les composés 1, 4 et 7 du type propargylanthracène sont transformés facilement par différentes bases en isomères propynyliques respectivement 2, 5 et 8. Le système acétylénique migre en α du noyau anthracénique. L'allénique 3, intermédiaire obligatoire de cette isomérisation, n'a jamais pu être mis en évidence, même en spectrographie infrarouge.

Par contre, les alléniques 10, 12 et 14 sont facilement accessibles à partir des composés 1, 11 et 13, dont le carbone propargylique est substitué par un méthyle.

La structure allénique de ces composés est confirmée par spectrographie infrarouge : bandes intenses vers 1950 cm^{-1}.

En spectrographie ultraviolette la mise en conjugaison du système insaturé avec le noyau anthracénique des composés 2, 5 et 8 provoque un important effet bathochrome et hyperchrome.

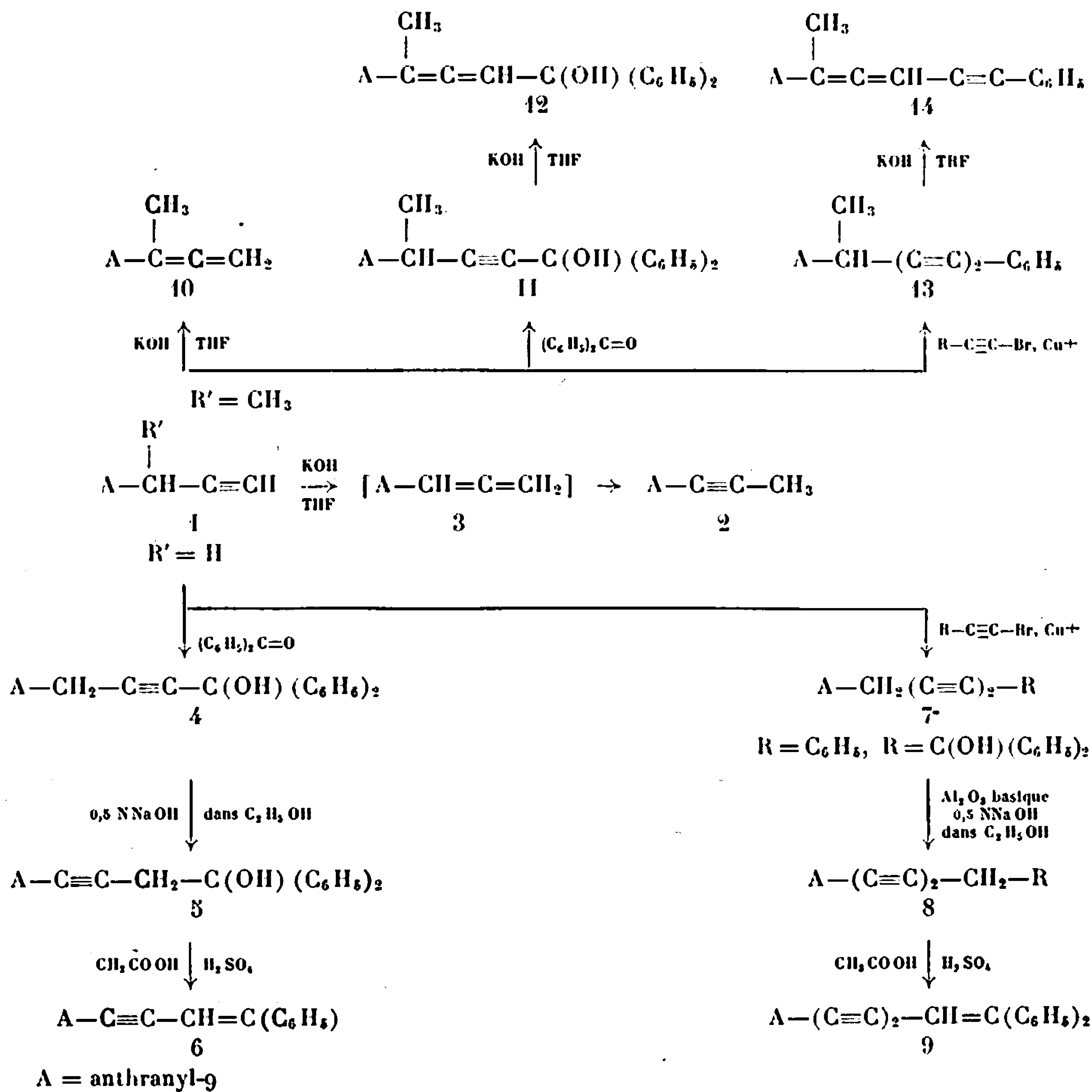
Cet effet est moins marqué pour les composés alléniques 10, 13 et 14.

Ces variations dans les spectres sont utilisables pour étudier la cinétique de cette isomérisation (3).

La déshydratation des alcools propynyliques 5 et 8 par action de l'acide sulfurique dans l'acide acétique conduit aux énynes 6 et 9.

L'étude des spectres de résonance protonique a définitivement confirmé les structures des composés obtenus.

Les protons aromatiques donnent un massif complexe entre 7 et $8,5 . 10^{-6}$. Aux signaux des protons des chaînes latérales correspondent des déplacements chimiques et des constantes de couplage caractéristiques d'un enchaînement propargylique ou allénique. L'absence de couplage est la preuve d'une structure propynylique.



Type. Composés.	F (°).	Rdt (%).	δ ± 0,02.10⁻⁶.	J ± 0,1 Hz.	Multiplicité.
1 :					
$-\overset{(A)}{C}H_2-C\equiv\overset{(M)}{C}H$	124	81	δ_A — 4,30₇	»	Doublet 1-1
			δ_M — 2,00	J_{AM} — 2,8	Triplet 1-2-1
1 :					
$-\overset{(A)}{C}H(\overset{(X)}{C}H_3)-C\equiv\overset{(M)}{C}H$	92	80	δ_A — 5,29	J_{AX} — 7,2	Quadruplet dédoublé (8 pics)
			δ_M — 2,26	J_{AM} — 2,8	Doublet 1-1
			δ_X — 1,76₇	J_{MX} — 0	» »
4 :					
$-\overset{(A)}{C}H_2-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$	167	90	δ_A — 4,55	–	Singulet
			δ_{OH} — 2,63₃ (*)		
11 :					
$-\overset{(A)}{C}H(\overset{(X)}{C}H_3)-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$	134	80	δ_A — 5,19	J_{AX} — 7,1	Quadruplet dédoublé (8 pics)
			δ_X — 1,62	–	
			δ_{OH} — 2,60 (*)	–	

Type.	Composés.	F (°).	Rdt (%).	δ ± 0,02.10⁻⁶.	J ± 0,1 Hz.	Multiplicité.
7 :	$-\overset{(A)}{C}H_2-(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)$	142	84	δ_A — 4,44	–	Singulet
				δ_{OH} — 2,7 (*)	–	–
7 :	$-\overset{(A)}{C}H_2-(C\equiv C)_2-C_6H_5$	173	80	δ_A — 4,56	–	Singulet
13 :	$-\overset{(A)}{C}H(\overset{(X)}{C}H_3)-(C\equiv C)_2-C_6H_5$	122	80	δ_A — 5,49$_3$	J_{AX} — 7,25	Quadruplet 1-3-3-1
				δ_X — 1,87$_3$	–	Doublet 1-1
2 :	$-C\equiv C-\overset{(A)}{C}H_3$	130	98	δ_A — 2,38$_3$	–	Singulet
5 :	$-C\equiv C-\overset{(A)}{C}H_2-C(OH)(C_6H_5)_2$	147	96	δ_A — 3,66$_5$	–	Singulet
				δ_{OH} — 3,15 (*)	–	–
8 :	$-(C\equiv C)_2-\overset{(A)}{C}H_2-C(OH)(C_6H_5)_2$	182	96	δ_A — 3,45	–	Singulet
				δ_{OH} — 2,97 (*)	–	–
8 :	$-(C\equiv C)_2-\overset{(A)}{C}H_2-C_6H_5$	130	90	δ_A — 6,61	–	Singulet
10 :	$-(\overset{(X)}{C}H_3)C=C=\overset{(A)}{C}H_2$	88	85	δ_A — 4,80$_5$	–	Quadruplet 1-3-3-1
					J_{AX} — 3,2	–
				δ_X — 2,19	–	Triplet 1-2-1
12 :	$-(\overset{(X)}{C}H_3)C=C=\overset{(A)}{C}H-C(OH)(C_6H_5)_2$	128	85	δ_A — 5,22	J_{AX} — 2,7	Quadruplet 1-3-3-1
				δ_X — 1,92	–	
				δ_{OH} — 2,75 (*)	–	–
14 :	$-(\overset{(X)}{C}H_3)C=C=\overset{(A)}{C}H-C\equiv C-C_6H_5$	118	80	δ_X — 1,97	J_{AX} — 2,8	Quadruplet 1-3-3-1
				δ_A — 6,20	–	
6 :	$-C\equiv C-\overset{(A)}{C}H=C(C_6H_5)_2$	142	95	δ_A — 6,61	–	Singulet
9 :	$-(C\equiv C)_2-\overset{(A)}{C}H=C(C_6H_5)_2$	143	96	δ_A — 6,25	–	Singulet

(*) Pic large, δ varie avec dilution.
« Varian A 60 »; TMS référence interne, solution diluée dans $CDCl_3$.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

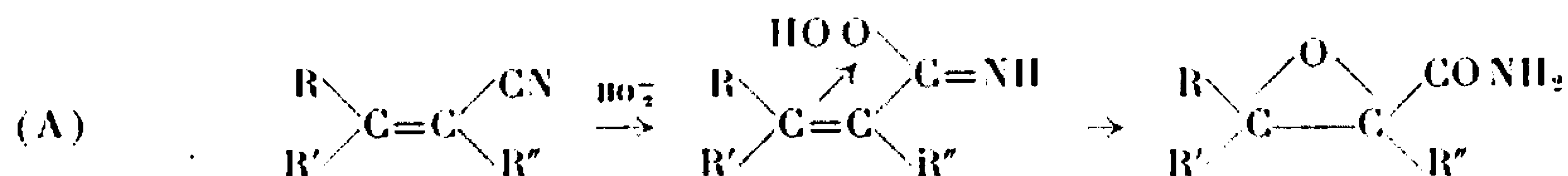
(1) R. Skowronski et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 547.
(2) R. Skowronski, *Thèse*, Paris, 1962.
(3) R. Skowronski, Travail en cours.

(*Laboratoire de Recherche de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

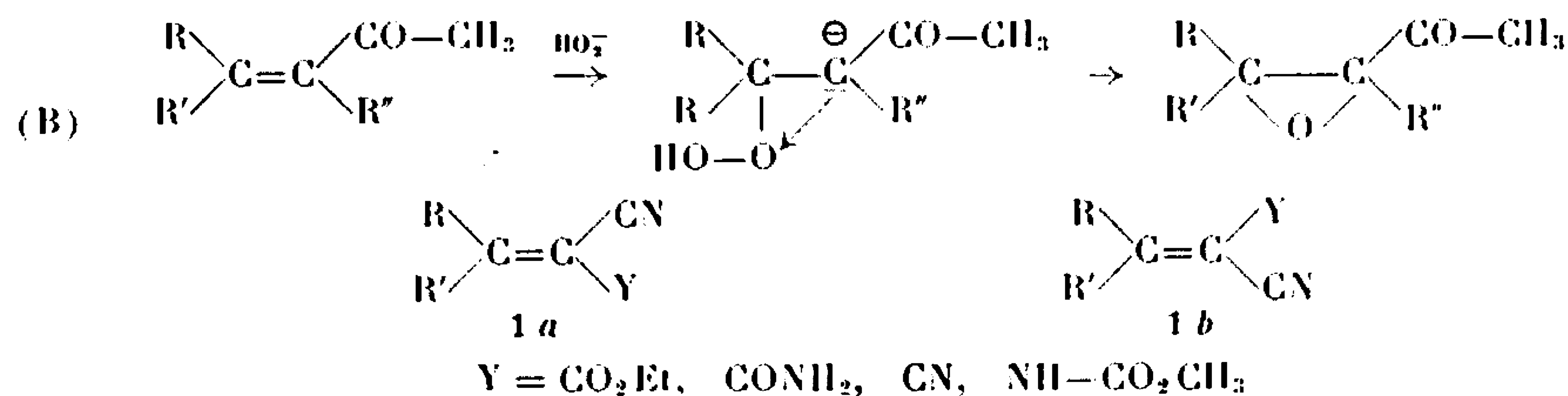
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie et mécanisme de l'époxydation, par l'eau oxygénée, d'oléfines comportant une double substitution activante sur un carbone.* Note (*) de MM. **Albert Robert** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de H_2O_2 en milieu basique sur les nitriles acryliques β, β-disubstitués portant, en α, un groupement CN ou CO_2Et, conduit, avec de bons rendements, à des époxydes. Cette réaction n'est pas stéréospécifique et résulte, vraisemblablement, de l'attaque de HO_2^- sur le carbone éthylénique électrophile.

Il a été montré que l'eau oxygénée, en milieu basique, transforme certains nitriles acryliques substitués en amides-époxydes. Payne ([1]) a interprété ce résultat en proposant un mécanisme (A) qui débuterait par l'attaque du groupe nitrile par HO_2^-



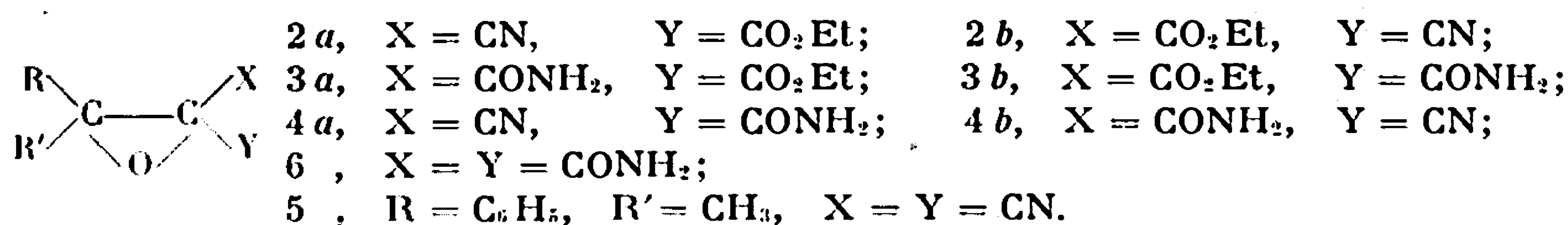
Nous avons étudié l'époxydation par l'eau oxygénée de composés éthyléniques 1, comportant sur un carbone une double substitution activante CN et Y, afin de voir dans quelle mesure ce mécanisme (A) est applicable, ou si l'on doit plutôt envisager le mécanisme (B) non stéréospécifique et déjà proposé dans le cas de cétones α-éthyléniques [([2]), ([3])] :



L'époxydation est conduite en utilisant des proportions stœchiométriques d'oléfine 1 et d'eau oxygénée, en présence de bicarbonate de sodium normal.

Les produits formés, extraits quantitativement, sont dosés par R. M. N., à l'aide d'un spectrographe « Jeolco » n° 4 H 100. Ces dosages sont possibles car tous les époxydes susceptibles d'être présents dans le mélange ont été précédemment identifiés. Nous avons, en effet, montré que l'hypochlorite de sodium époxyde stéréospécifiquement les oléfines 1 en nitriles glycidiques 2 ([4]). L'action de la soude en présence de H_2O_2 transforme stéréo-

spécifiquement les nitriles 2 en amides 3, et l'action de l'ammoniac transforme stéréospécifiquement 2 en 4.



L'époxyde 5 est préparé par action de NaClO sur le dinitrile (1, Y = CN) et les époxydes 6 dérivent des α-cyanoacrylamides (1, $Y = CONH_2$) par action d'un excès d'eau oxygénée.

Les résultats des dosages effectués après l'époxydation des esters ou des mélanges d'esters (1, $Y = CO_2Et$), sont rassemblés dans le tableau I.

Il apparaît clairement que l'époxydation n'est pas stéréospécifique et que le mécanisme (A) n'est point prépondérant. Nous avons vérifié que 2 *a* et 2 *b* donnent respectivement 3 *a* et 3 *b* dans les conditions de l'époxydation, la transformation de 2 *b* étant plus rapide que celle de l'isomère 2 *a* (R étant toujours plus encombrant que R'). On peut ainsi expliquer la présence d'une quantité relativement importante de 3 *b* dans les mélanges d'époxydes.

L'étude de l'époxydation des amides (1, $Y = CONH_2$) conduit aux mêmes conclusions.

TABLEAU I.

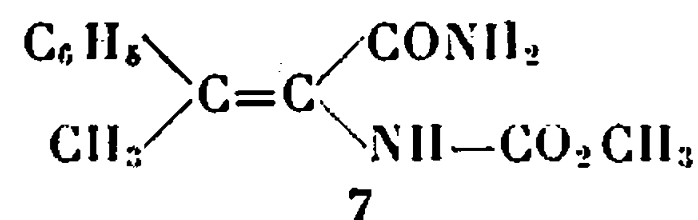
Composition % des mélanges		Oléfines de départ.		Époxydes.			
R.	R'.	1 *a*.	1 *b*.	2 *a*.	2 *b*.	3 *a*.	3 *b*.
C_6H_5	CH_3	100	0	51	13	13	21
C_6H_5	CH_3	48	52	54	22	9	15
C_6H_5	C_2H_5	63	37	50	25	0	25
C_6H_5	C_2H_5	0	100	28	37	0	35
p-Cl.C_6H_4	CH_3	86	14	41	15	11	32
p-Cl.C_6H_4	CH_3	0	100	30	31	10	29
C_6H_5	H	100	0	83	0	9	0
C_6H_5	C_6H_5	–	–	83 (2 *a* + 2 *b*)		–	–

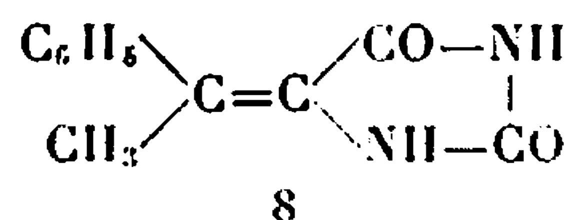
Avec l'α-cyano β-méthylcinnamonitrile (1, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, Y = CN), on obtient, par action de H_2O_2 en milieu basique, des mélanges dont les compositions, qui dépendent de la durée de contact des réactifs (tableau II), montrent que l'époxydation n'entraîne pas nécessairement l'hydrolyse du groupe nitrile.

TABLEAU II.

Durée (s).	Composition (%) du mélange obtenu.			
	1.	4 *a*.	4 *b*.	5.
120	0	42	17	40
45	59	13	3	25

Avec l'oléfine (1, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $Y = NHCO_2CH_3$), peu activée puisque la densité électronique sur la double liaison est plus élevée que dans les éthyléniques (1, $Y = CO_2Et$ ou CN), on n'observe pas d'époxydation par H_2O_2, mais seulement la formation de l'amide 7 qu'on transforme en hydantoïne 8 (5)





En conclusion, les oléfines 1 doublement activées sont très aisément époxydées par H_2O_2 en milieu basique, par un mécanisme non stéréospécifique qui débute probablement par l'attaque du carbone éthylénique le plus électrophile par HO_2^-.

(*) Séance du 10 juillet 1967.
(1) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 663.
(2) H. O. House et R. S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2428.
(3) H. E. Zimmerman, L. Singer et B. S. Thyagarajan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 108.
(4) A. Robert, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1439.
(5) A. Foucaud et A. Robert, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1987.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, av. du Général Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : sur le mécanisme de la dichloration des cyclanones.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle** et **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Henri Normant.

La dichloration des cyclanones, surtout de la cyclohexanone, a été étudiée dans divers milieux organiques, anhydres ou aquo-organiques; en milieu acide comme en milieu basique, le composé α, α-dichloré (géminé) constitue le produit primaire de la réaction, mais en milieu acide ce dernier s'isomérise en dérivés dichlorés symétriques α, α′ plus stables.

On sait depuis longtemps que l'halogénation des cétones est catalysée à la fois par les acides et par les bases, que le milieu basique favorise la polyhalogénation sur le même carbone (réaction haloforme) tandis que le milieu acide favorise la monohalogénation.

Par contre, le problème de la dihalogénation, à savoir l'orientation de l'halogénation d'une α-monohalocétone en αα ou en α, α′, a été peu étudié. D'après Gould ([1]), la catalyse basique doit favoriser la dihalogénation géminée et la catalyse acide la dihalogénation symétrique.

Cependant, on a trouvé que dans la bromation de la bromocholestanone ([2]), en milieu acide comme en milieu basique, le dérivé α, α-dibromé (géminé) reste le produit primaire de la réaction, mais qu'il s'isomérise en milieu acide en dérivés dibromés α, α′ quand des processus réversibles remplacent la détermination cinétique.

Dans le but d'orienter la dichloration des cyclanones [([3]), ([4]), ([5])] respectivement dans le sens α, α ou dans le sens α, α′, nous avons essayé divers milieux, basiques comme acides. Les rendements relatifs en isomères géminé, *trans* et *cis*, ont été évalués, soit par distillation fractionnée (courbe des points d'ébullition et des indices en fonction du volume de distillat), soit par chromatographie en phase gazeuse (prélèvement, dissolution dans le sulfure de carbone, lavage à l'eau et chromatographie à ionisation de flamme). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Nous chlorions d'abord avec le chlorure de sulfuryle; en ajoutant au chlorure de méthylène du dioxanne solvant « basique », nous obtenions bien une prédominance de géminé 1. Mais, contrairement à nos prévisions, même dans l'acide acétique, le géminé restait le produit principal : 2.

Doutant que la prédominance de l'isomère géminé puisse être due à l'action particulière du chlorure de sulfuryle, nous sommes revenus au chlorurant classique, le chlore moléculaire. Mais là encore, soit dans les conditions de catalyse basique : acide acétique-acétate de sodium 3, ou

chlorure de méthylène-dioxanne, anhydres 4, soit dans les conditions de catalyse acide : acide acétique anhydre-HCl gazeux 5, acide acétique-HCl aqueux, 80/20, 7, on constate la forte prédominance de l'isomère géminé, à condition que la chloruration soit menée rapidement.

Par contre, en milieu acide, si la durée de réaction est prolongée, un ou plusieurs jours à froid (6, 8), ou mieux encore, si après l'addition à froid on chauffe au bain-marie un certain temps (9), la formation des dichlorés α, α' est favorisée. L'effet est d'ailleurs plus accentué en milieu aquo-acétique 8 qu'en milieu anhydre 6.

Tableau I.

Chloration de la monochlorocyclohexanone (M. C. C. H.) et de la cyclohexanone (C. H.).

Corps réagissants (*).	Conditions.		% approchés des dichlorés (**). α, α gem.	α, α' *trans.*		α, α' *cis.*	(***).
1. MCCH + CH_2Cl_2 + $C_4H_8O_2$ + SO_2Cl_2....	48 h	froid	76	8	-	16	D. (1)
2. MCCH + AcOH + SO_2Cl_2....	48	»	78	7	-	15	D.
3. MCCH + AcOH + AcONa + Cl_2.......	10 mn	70°	100	0	-	0	C. G. (2)
4. MCCH + CH_2Cl_2 + $C_4H_8O_2$ + Cl_2.......	20 »	25-50°	96	–	4	–	C. G.
5. MCCH + AcOH + HCl + Cl_2.......	10 »	froid	96	–	4	–	C. G.
6. MCCH + AcOH + HCl + Cl_2.......	4 j.	»	82	–	18	–	C. G.
7. CH + AcOH 80 % + HCl aq. conc. 20 % + $2Cl_2$..	20 mn	»	78	–	22	–	C. G.
8. CH + AcOH 80 % + HCl aq. conc. 20 % + $2Cl_2$..	24 h	»	10	37	–	53	D. + C. G.
9. CH + AcOH + $2Cl_2$......	45 mn froid 90 » 100°		0	50	-	50	D.

(*) Anhydres, sauf indication contraire.

(**) Abstraction faite des produits autres que les dichlorés.

(***) D, distillation; C. G., chromatographie gazeuse : « Aerograph A 600 », colonne de silicone « SE 30 », 20 %, 5 pieds × 1/8 pouce, 190°.

L'ensemble de ces observations conduit à penser que, quel que soit le milieu réactionnel, l'isomère dichloré α, α-géminé est celui qui se forme le plus rapidement, mais qu'en milieu acide le géminé s'isomérise plus ou moins lentement en dichlorés α, α plus stables.

Cette hypothèse est confirmée par les expériences d'isomérisation acide des dichlorés dans l'acide acétique-acide chlorhydrique (tableau II). Le fait important est que l'isomérisation du géminé en symétriques est pratiquement irréversible, mais l'isomérisation *cis-trans* est réversible : en partant du géminé, on aboutit (11) à un mélange en équilibre de *trans* et de *cis*, mais en partant de l'un de ces derniers on n'obtient pratiquement pas de géminé, mais le même équilibre *trans* ⇄ *cis* (13, 15). L'isomérisation semble être plus facile en milieu aquo-acétique 12 qu'en milieu anhydre 10.

Des expériences effectuées sur les cyclanones en C_7 et C_8 [(4), (5)] donnent des résultats comparables. Pour la cyclanone en C_8, dont le dérivé dichloré géminé ne s'isomérise pratiquement pas à froid en solution acétique chlorhydrique, la chloration à froid dans ce milieu donne un rendement presque quantitatif en isomère géminé, comme dans le chlorure de méthylène-dioxanne.

TABLEAU II.

Isomérisation des dichlorocyclohexanones (D. C. C. H.).

Corps réagissants (*).	Conditions.		% approchés des isomères (**). α, α gem.	α, α' trans.		α, α' cis.	(**).
10. DCCH gem + AcOH + HCl............	14 h	froid	100	–	0	–	C. G.
11. DCCH gem + AcOH + HCl............	3	90°	0	56	–	44	D. (3)
12. DCCH gem + AcOH + HCl aq. conc. *a*...	14	froid	80	–	20	–	C. G.
80 % 20 % *b*...	7 j.	»	14	–	86	–	C. G.
13. DCCH *cis* + AcOH + HCl............	1 h	»	0	58	–	42	D. (3)
14. DCCH *cis* + AcOH + HCl............	48	»	0	40	–	60	D. (3)
15. DCCH *trans* + AcOH + HCl............	1	80°	0	58	–	42	D. (3)

(*), (**), (***) *Voir* tableau I.

La similitude des résultats de la dichloration obtenus (sous détermination cinétique) en milieu basique comme en milieu acide peut s'expliquer par le mécanisme concerté trimoléculaire [(1), (6)], l'acide pouvant être HCl, OH_3^+ ou $AcOH_2^+$, la base pouvant être AcO^-, $C_4H_8O_2$, AcOH, H_2O. L'influence de la structure du composé halogéné paraît plus importante que celle du milieu : le premier atome de chlore fixé en α du carbonyle doit rendre l'hydrogène en α plus labile que l'hydrogène en α' et orienter la réaction vers la dihalogénation géminée dans tous les cas.

L'isomérisation *cis-trans* comporte une migration d'hydrogène qui peut s'opérer par l'intermédiaire d'une énolisation acidocatalysée. L'isomérisation du géminé en symétrique comporte une migration d'halogène qui peut s'expliquer par un processus de déshalogénation et rehalogénation (2), si l'on admet la réversibilité de l'halogénation des cétones [(7), (8)]. Dans le cas 11 et d'autres, la chromatographie gazeuse (« Aerograph A 700 », colonne « SE 30 », 20 pieds × 3/8 pouce, 190°) révèle (à côté des dichlorés) l'apparition de faibles quantités de monochloré et d'un composé de queue très probablement trichloré. Mais contrairement à ce qui est relaté par Crowne, la catalyse acide paraît ici être générale et non spécifique à HCl. Dans l'isomérisation de la DCCH gém avec AcOH + ClO_4H à chaud, la

chromatographie gazeuse révèle les mêmes produits que 11; avec AcOH + BrH aqueux à chaud, aussi, mais avec beaucoup d'autres produits.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) E. S. GOULD, *Mechanism and structure in organic chemistry*, Holt, New York, 1959 : *a*. p. 372-376; *b*. p. 380-384 et réf. citées.

(2) C. W. P. CROWNE, R. M. EVANS, G. F. H. GRREN et A. G. LONG, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4351-4356.

(3) A. KIRRMANN, M. VILKAS et DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418; DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 426; *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1961.

(4) DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 542.

(5) DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 320.

(6) C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4578.

(7) F. KROHNKE et H. TIMMLER, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 614; F. KROHNKE, *Ibid.*, p. 921; cités par Crowne (2).

(8) D. J. CRAM et G. S. HAMMOND, *Chimie organique*, Presses de l'Université Laval, Québec, 1963, p. 281.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., 205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

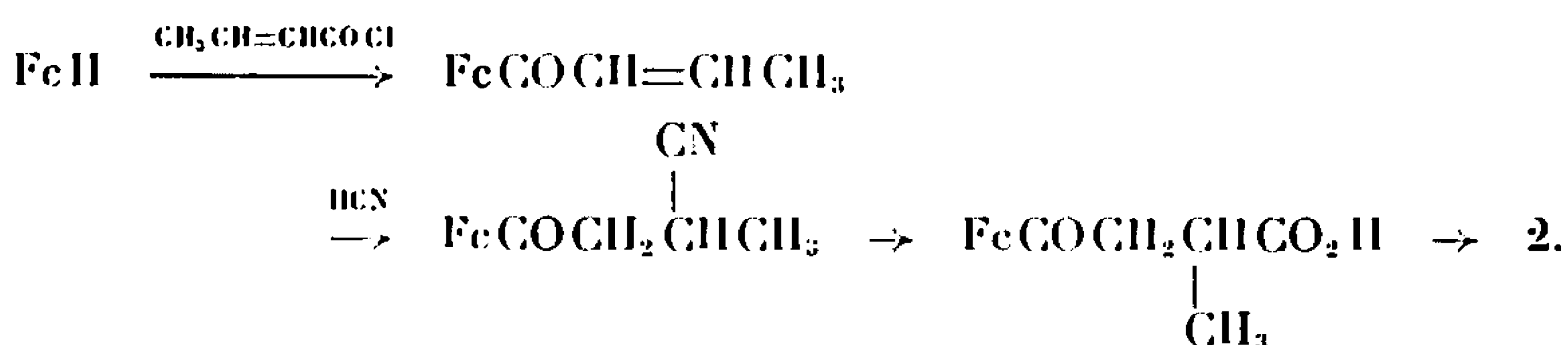
CHIMIE ORGANIQUE. — *Problèmes d'isomérie* endo *et* exo *dans la série du ferrocène.* Note (*) de MM. **Bernard Gautheron** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation homoannulaire des acides γ-ferrocényl β-méthylbutyrique et γ-ferrocényl α-méthylbutyrique conduit respectivement à une et deux cétones. La configuration *endo* ou *exo* du groupement méthyle est établie dans chaque cas par un cycle de transformations convenables. Au départ des trois cétones on obtient six alcools qui ont également pu être identifiés.

Une Note précédente ([1]) a indiqué une voie d'accès aux isomères *exo* et *endo* dans la série du ferrocène.

Depuis cette publication, Falk et Schlogl ont réussi à établir la stéréochimie de certains isomères ([2]) pour des substituants phényles. Nous indiquons maintenant les résultats obtenus dans la série des ferrocénométhyl-cyclohexénones.

Les acides cétones de départ 1 et 2 ont été obtenus antérieurement et concurremment par condensation du ferrocène sur l'anhydride α-méthylsuccinique ([3]). L'acide 2 peut être préparé d'une façon plus avantageuse par synthèse univoque selon :



Les caractéristiques des composés intermédiaires de cette synthèse sont conformes à celles signalées ailleurs ([3]).

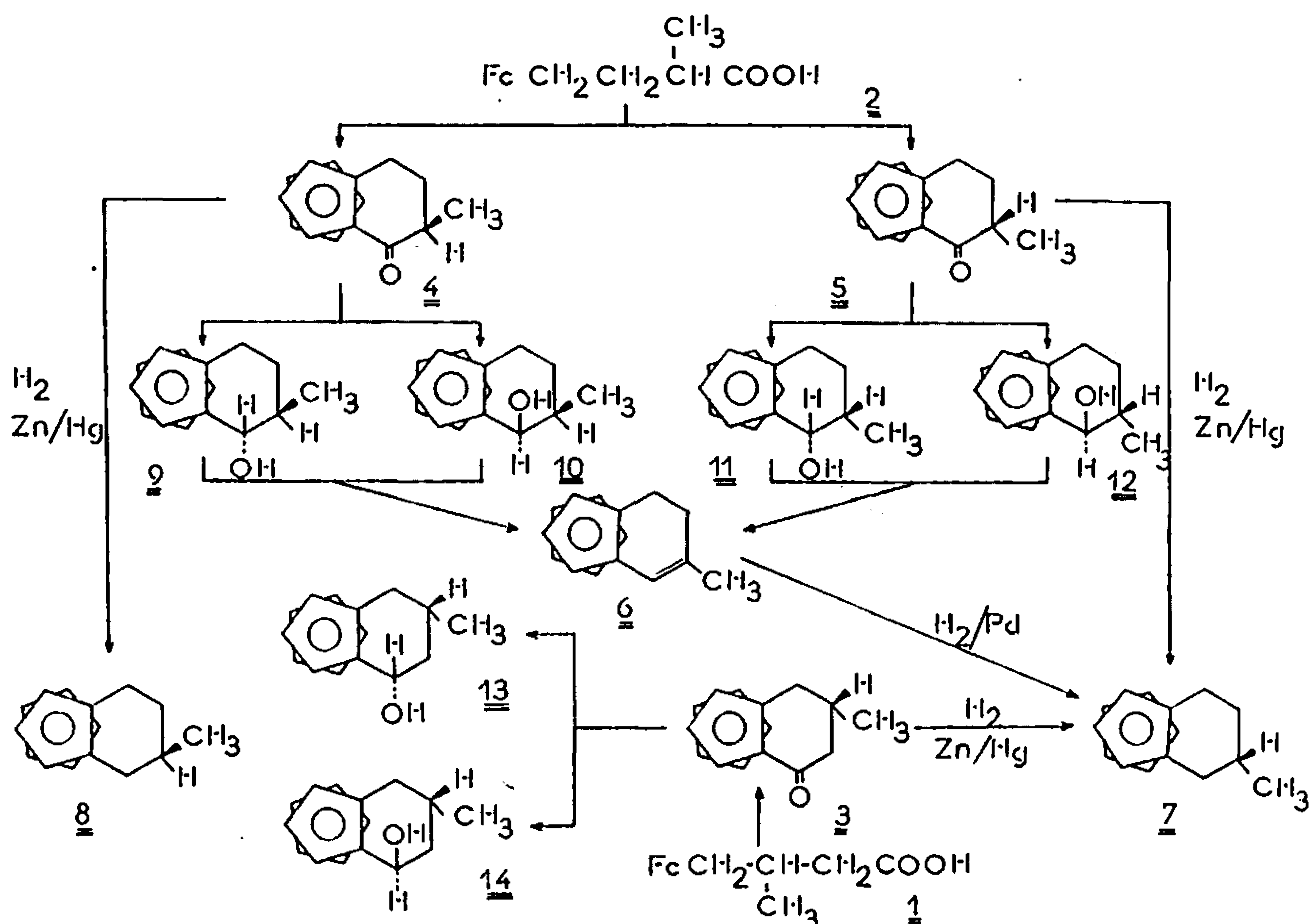
Sous l'action cyclisante de l'acide polyphosphorique ou de l'anhydride trifluoroacétique, l'acide 1 donne une seule cétone 3, F 70°. Dans les mêmes conditions l'acide 2 donne deux cétones : 4, F 72° et 5, F 84°.

Cette différence de stéréospécificité s'interprète immédiatement dans l'hypothèse précédemment admise : dans les deux cas, la cyclisation conduit d'abord exclusivement au produit *cinétique*, mais la cétone « cinétique » dérivée de 2 est transformée ultérieurement et partiellement en produit *thermodynamique* par l'intermédiaire de la forme énolique. Cette hypothèse est confirmée par deux résultats : 1° l'une quelconque des cétones 4 ou 5 peut être transformée en son isomère dans les conditions d'une équilibration; 2° si la cyclisation est conduite dans l'anhydride trifluoroacétique vers — 10°C, on n'isole pratiquement qu'une seule cétone dans les deux cas.

Structure des cétones 3, 4, 5 et des carbures 7 et 8. — La stéréochimie des cétones 3, 4 et 5 peut être suggérée, *a priori*, à partir d'hypothèses

raisonnables sur la nature du complexe de transition ([2]). En effet, les complexes intermédiaires de la cyclisation des acides 1 et 2 peuvent exister chacun sous deux conformations remarquables. L'une de ces conformations apparaît nettement privilégiée dans chacun des cas et l'on voit aisément que ces conformations imposeront respectivement comme isomères prédominants : 1 → 3 et 2 → 4.

Les structures proposées ont d'ailleurs pu être établies par l'ensemble des transformations suivantes :



La réduction par $LiAlH_4$ des deux cétones 4 et 5 conduit à un mélange d'alcools respectivement 9 + 10 et 11 + 12. Dans chaque cas le mélange obtenu est déshydraté et l'on obtient le même carbure éthylénique 6 : ferrocéno-1.2 méthyl-4 cyclohexadiène-1.3 ($C_{15}H_{16}Fe$), F 30-31°. La réduction catalytique sur palladium du dérivé 6 conduit à un carbure pour lequel on doit admettre la structure 7 compte tenu de la stéréospécificité admise dans des cas analogues ([2]).

Ce même carbure 7 peut être obtenu à partir des cétones 3 et 5 par réduction selon Clemmensen. Par contre, la cétone 4 conduit au carbure isomère 8. Les divers échantillons du carbure 7 obtenus selon les trois voies schématisées dans le tableau ont été identifiés par leur spectre infrarouge. Ce spectre diffère nettement de celui du carbure 8 dans les régions 650-870 cm^{-1} et 1320-1450 cm^{-1}.

Ces différentes transformations établissent sans ambiguïté les structures des trois cétones 3, 4 et 5, et des deux carbures 7 et 8.

Cétone 3 : Ferrocéno-2.3 méthyl-5 (*endo*) cyclohexène-2 one-1 ($C_{15}H_{16}OFe$), F 70°.

Cétone 4 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*exo*) cyclohexène-2 one-1, F 72°.

Cétone 5 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*endo*) cyclohexène-2 one-1, F 84°.

Carbure 7 : Ferrocéno-1.2 méthyl-4 (*endo*) cyclohexène-1 ($C_{15}H_{18}Fe$), F 28°.

Carbure 8 : Ferrocéno-1.2 méthyl-4 (*exo*) cyclohexène-1 ($C_{15}H_{18}Fe$) (huile jaune).

Les divers carbures obtenus ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Structures des alcools 9, 10, 11, 12, 13 et 14. — Les mélanges d'alcools 9 + 10, 11 + 12 et 13 + 14 ont été séparés sur colonne de silice et la pureté des fractions a été contrôlée sur chromatoplaque.

Dans tous les cas on obtient un isomère prépondérant : 9/10 = 24/1; 11/12 = 15/10; 13/14 = 25/10. Compte tenu de la stéréospécificité de la réduction, le groupement hydroxyle de cet isomère prépondérant doit présenter la configuration *endo*. Cette conclusion est vérifiée par l'étude critique des propriétés physicochimiques des divers alcools.

Tout d'abord les alcools auxquels nous attribuons les structures 9, 11 et 13 présentent les R_f les plus élevés et l'on sait que cette propriété est caractéristique des structures présentant un OH en *endo* [(2), (4)].

D'autre part, la fréquence d'absorption infrarouge ν_{OH} de ces mêmes alcools est toujours respectivement plus faible que celle de leurs isomères 10, 12 et 14. Cette propriété est également caractéristique d'un groupement hydroxyle *endo*.

On en déduit les correspondances suivantes :

Alcool 9 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*exo*) cyclohexène-2 ol-1 (*endo*) ($C_{15}H_{18}OFe$), F 101°, ν_{OH} = 3 565 cm^{-1}.

Alcool 10 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*exo*) cyclohexène-2 ol-1 (*exo*), F 110°, ν_{OH} = 3 623 cm^{-1}.

Alcool 11 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*endo*) cyclohexène-2 ol-1 (*endo*), F 49°, ν_{OH} = 3 545 cm^{-1}.

Alcool 12 : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*endo*) cyclohexène-2 ol-1 (*exo*), F 130°, ν_{OH} = 3 605 cm^{-1}.

Alcool 13 : Ferrocéno-2.3 méthyl-5 (*endo*) cyclohexène-2 ol-1 (*endo*), F 72°, ν_{OH} = 3 575 cm^{-1}.

Alcool 14 : Ferrocéno-2.3 méthyl-5 (*endo*) cyclohexène-2 ol-1 (*exo*), F 108°, ν_{OH} = 3 610 cm^{-1}.

Les formules portées au tableau pour les composés 4 à 14, représentent une seule chiralité. Nous avons pu dédoubler l'acide 1 et obtenir la cétone 3 et l'alcool 13 sous les deux formes énantiomères. L'application de la méthode

de Horeau à la forme active de l'alcool 13 permet d'atteindre les chiralités des composés actifs de cette série. Ces derniers résultats feront l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

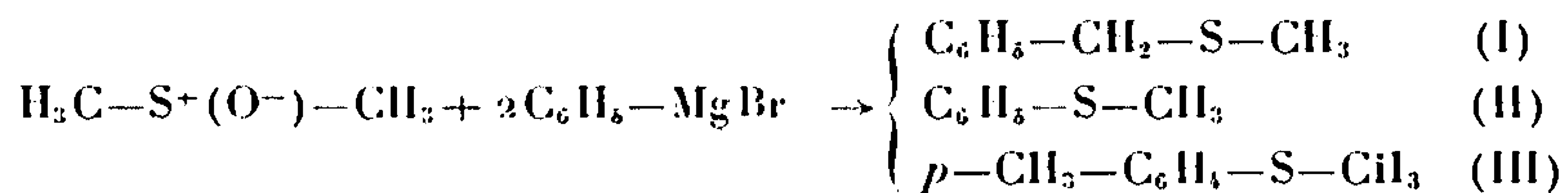
(1) J. Tirouflet, R. Dabard et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1315.
(2) H. Falk et K. Schlogl, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
(3) J. Tirouflet, B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 96.
(4) E. A. Hill et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4216.

(*Faculté des Sciences,
boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les conditions de préparation de sulfures non symétriques par réaction d'un organomagnésien avec le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M. Thierry Chaudron et Mme Annie Sekera, présentée par M. Henri Normant.

L'utilisation du magnésium de haute pureté dans l'oxyde diéthylique ou celle du magnésium sublimé industriel dans le tétrahydrofuranne, favorise l'orientation de la réaction du diméthylsulfoxyde avec un organomagnésien vers la fixation de l'anion du magnésien sur le carbone situé en α par rapport à l'atome de soufre. Les rendements les meilleurs sont obtenus avec le magnésium purifié par fusion de zone.

Des publications antérieures [(1), (2)] ont montré que l'action du diméthylsulfoxyde sur le bromure de phénylmagnésium dans l'éther diéthylique fournit un mélange complexe, dans lequel prédominent le sulfure de méthyle et de benzyle, le sulfure de méthyle et de phényle et le sulfure de méthyle et de *p*-tolyle.



Nous avons recherché les conditions qui permettent d'obtenir préférentiellement l'un des composés précédents en faisant varier la qualité du magnésium et la nature du solvant.

Nous avons utilisé en premier lieu un métal très pur, préparé par la méthode de la zone fondue (3), dans lequel la somme des impuretés dosées est voisine de 5.10^{-6} en poids, alors qu'on emploie généralement pour la préparation des organomagnésiens du métal sublimé dans lequel la somme des impuretés dosées atteint 600.10^{-6} en poids. Dans l'oxyde d'éthyle, le magnésium très pur permet de préparer le sulfure de méthyle et de benzyle avec un rendement de 88 % (tableau I) et il se forme aussi du polyméthylène en quantité notable. On supprime complètement la formation du sulfure de méthyle et de *p*-tolyle. Si l'on utilise du magnésium sublimé dans l'oxyde d'éthyle, on obtient ce dernier avec un rendement de 30 % et le sulfure de méthyle et de benzyle avec un rendement de 23 %.

Parallèlement, nous avons remplacé l'oxyde d'éthyle par du tétrahydrofuranne (4) comme milieu réactionnel. Avec le magnésium sublimé les produits de la réaction sont les mêmes que si l'on emploie du magnésium de zone fondue. Les rendements sont de 72 % en sulfure de méthyle et de benzyle avec du magnésium sublimé et de 90 % avec du magnésium purifié par zone fondue. Afin d'être certain de disposer d'une quantité suffisante de bromure de phénylmagnésium, nous utilisons deux moles de magnésien pour une mole de sulfoxyde et malgré cela, lorsque le métal

employé n'est que sublimé, on retrouve toujours du sulfoxyde non transformé.

Le mode opératoire pour l'obtention du sulfure de méthyle et de benzyle est le suivant : on prépare le bromure de phénylmagnésium à partir de 0,03 mole de magnésium et de bromobenzène, en utilisant 0,15 mole d'oxyde d'éthyle dans le cas du magnésium de zone fondue et 0,15 mole de tétrahydrofuranne dans le cas du magnésium sublimé. On ajoute très lentement, en agitant, 0,015 mole de DMSO dissous dans un volume égal de solvant, à la solution d'organomagnésien refroidie par de la glace. La réaction est très vive. A la fin de l'addition, le mélange est porté à l'ébullition puis laissé à la température ambiante pendant 12 h pour compléter la réaction. Après hydrolyse par une solution normale d'acide chlorhydrique, la phase éthérée est analysée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne à remplissage de cyanosilicone sur « chromosorb W 60/80 » et les produits sont identifiés par la méthode de l'étalon interne, $H_3C-S-CH_2-C_6H_5$, $\acute{E}_{13}$ 84 ([5]). Nous avons préparé la sulfone, $H_3C-SO_2-CH_2-C_6H_5$, F ([7]) 124°.

Le sulfoxyde employé est purifié par distillation sous vide sur de l'hydrure de calcium; l'appareil à distiller est muni de tubes desséchants à potasse. On prend soin d'effectuer toutes les manipulations dans une boîte à gants à l'abri de l'humidité. La pureté du sulfoxyde est contrôlée par chromatographie gazeuse et par mesure de la résistivité électrique qui est supérieure à $100.10^6\ \Omega.cm^2/cm$.

En utilisant un mode opératoire analogue, nous avons préparé à partir du bromo-1 propane le sulfure de méthyle et de *n*-butyle : $\acute{E}_{760}$ 120°. Ce composé a aussi été identifié par la préparation de la sulfone correspondante et du tosylate de diméthyl *n*-butylsulfonium dont le point de fusion a été comparé à celui du même dérivé obtenu à partir de sulfure méthylique et *n*-butylique préparé par une méthode non ambiguë, $H_3C-SO_2-(CH_2)_3-CH_3$, $\acute{E}_{25}$ 150°; $[H_3C-S^+(CH_3)-(CH_2)_3-CH_3]$ $[p\text{-}H_3C-C_6H_4-SO_3^-]$, F 164°.

Nous voyons donc que l'utilisation du magnésium de haute pureté préparé par zone fondue nous a permis d'orienter la réaction dans le même sens que lors de l'emploi du tétrahydrofuranne comme solvant avec du magnésium simplement sublimé. On peut en conclure que :

— la formation du sulfure de méthyle et de *p*-tolyle (composé III) est catalysée par les impuretés présentes dans le magnésium sublimé;

— le tétrahydrofuranne inhibe complètement l'action des impuretés contenues dans le magnésium sublimé en ce qui concerne l'orientation de la réaction;

— cependant, le tétrahydrofuranne ne modifie pas l'effet défavorable des impuretés sur le rendement ([6]), car les rendements en sulfure de méthyle et de benzyle sont nettement supérieurs avec le magnésium de zone fondue quel que soit le solvant.

TABLEAU I.

Rendements (*) en différents composés dans la réaction du diméthylsulfoxyde avec le bromure de phénylmagnésium.

Qualité du magnésium.	Solvant.	Composé I.	Composé II.	Composé III.
Magnésium sublimé........	Éther	23 %	7 %	30 %
	THF	72 »	10 »	–
Magnésium purifié par zone fondue........	Éther	88 »	12 »	–
	THF	90 »	10 »	–

(*) Les rendements sont calculés par rapport au diméthylsulfoxyde.

Ces résultats fournissent donc une méthode de préparation de nombreux sulfures non symétriques avec d'excellents rendements.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) A. SEKERA, J. E. FAUVET et P. RUMPF, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 413.
(2) P. MANYA, A. SEKERA et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1196.
(3) TH. CHAUDRON et G. REVEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 120.
(4) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 728.
(5) R. ODA et K. YAMAMOTO, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4769.
(6) TH. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1093.

(7) Les points de fusion ont été déterminés au microscope Kofler et ne sont pas corrigés.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le complexe binucléaire issu des aquopentacyanoferrates.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Georges Champetier.

Le complexe issu de la dimérisation de l'aquopentacyanoferrate(II) a pour formule globale $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$. Ce résultat est imposé par le comportement du sel de plomb; d'autre part, l'aquopentacyanoferrate(II) de plomb se dimérise spontanément. Des indications sont fournies sur les spectres des deux complexes ainsi que des données quantitatives d'ordres thermodynamique et cinétique sur leur transformation l'un en l'autre.

L'aquopentacyanoferrate(II) de sodium, préparé suivant la méthode d'Hofmann ([1]), renferme en réalité deux constituants ([2]) en proportions variables suivant les opérations ([3]). Ces deux constituants sont susceptibles de coexister en équilibre en solution aqueuse ([4]). L'un réagit rapidement en solution sur le nitrosobenzène pour donner le complexe violet de Baudisch ([5]), l'autre ne réagit que lentement. Cette différence de comportement, qui a conduit précisément à reconnaître la présence des deux composés, permet aussi de les doser; en particulier, de la cinétique de la réaction lente on peut déduire la teneur en le constituant réagissant lentement par extrapolation au temps zéro.

Des études polarographiques et d'équilibre ont permis d'établir que le produit réagissant rapidement sur le nitrosobenzène doit être considéré comme l'aquopentacyanoferrate vrai $Na_3Fe(CN)_5H_2O$, tandis que le constituant réagissant rapidement se comporte comme un dimère ([4]). On peut séparer les deux corps par chromatographie ([4]). On peut agir sur la concentration même des solutions, l'augmentation de la dilution favorisant la présence du monomère, l'augmentation de la concentration celle du dimère; de la sorte, on prépare aisément des solutions enrichies en l'un ou l'autre des deux constituants, par exemple des solutions 0,4 M à 85 % de dimère ou 0,001 M à 90 % de monomère. Il est possible aussi de faire appel à l'action de divers sels, la plupart favorisant la présence du dimère, par exemple l'iodure de sodium ([6]).

Des solutions enrichies en dimère on réussit à séparer, en utilisant la méthode même de précipitation par le méthanol préconisée par Hofmann, des produits solides dont la teneur en dimère peut atteindre et dépasser 85 %. On trouve toujours par analyse, pour un atome de fer, trois atomes de sodium environ, cinq de carbone et cinq d'azote, quelles que soient les teneurs en dimère, 45 ou 85 %. En ce qui concerne les teneurs en eau,

malgré des dessiccations prolongées sous pression réduite en présence de perchlorate de magnésium, on trouve toujours plus d'une molécule d'eau par atome de fer, au moins 1,4 à 1,5. On ne peut donc éviter que le solide renferme, en plus d'eau de constitution, une quantité plus ou moins grande d'eau d'hydratation. Là encore, les résultats demeurent les mêmes, indépendamment des teneurs respectives en chacun des deux constituants. Aussi bien, les solides ont-ils été soumis à examen par spectrométrie infrarouge; ils présentent tout à la fois les bandes de valence et de déformation de l'eau dans les régions de 3 et de 6,2 microns. Ces résultats conduisaient à penser qu'on avait affaire aux deux ions monomère et dimère aquopentacyanoferrate et bis-aquopentacyanoferrate.

Cependant, le comportement des sels de plomb prouve qu'il n'en est pas ainsi. Les solutions enrichies en dimère donnent, avec une solution de nitrate de plomb en excès, un précipité jaune-vert qui, après lavage à l'eau, peut être aisément séché jusqu'à poids constant. Le solide desséché ne présente, par spectrométrie infrarouge, aucune bande de l'eau; en conséquence, il doit être considéré comme exempt de toute eau de constitution et l'on est conduit à lui attribuer la formule $Pb_3Fe_2(CN)_{10}$.

Si, de la même manière, on traite par une solution de nitrate de plomb une solution préalablement enrichie en monomère, on observe d'abord l'apparition d'un précipité jaune, mais qui verdit peu à peu, de telle sorte que sa couleur se rapproche de celle du précipité précédent. Le comportement demeure le même qu'on opère la précipitation à l'air ou sous atmosphère d'azote et que le produit obtenu soit séché à une température supérieure ou inférieure à + 10°C. De toutes manières, quand la dessiccation a été poussée jusqu'à poids constant, on n'observe sur le solide aucune bande d'absorption infrarouge de l'eau. Il apparaît ainsi que l'aquopentacyanoferrate(II) de plomb, formé au début de la précipitation, s'est dimérisé avec élimination d'eau. Une observation analogue a été faite par Haim et Wilmarth dans le cas du pentacyanocobaltate(III) d'argent [7].

En conséquence, on doit penser que la différence de comportement entre les sels de sodium et de plomb tient au fait que, contrairement au cation plomb, le cation sodium demeure toujours quelque peu hydraté. En définitive, l'ion dimère doit être considéré comme exempt d'eau et de formule $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$. Ainsi l'équilibre monomère-dimère en solution est schématisé par la réaction



$$2\,Fe(CN)_5H_2O^{3-} \rightleftharpoons Fe_2(CN)_{10}^{6-} + 2\,H_2O.$$

Mais, plutôt que de monomère et de dimère, il est préférable de parler d'ion complexe aquopentacyané uninucléaire et d'ion complexe binucléaire décacyané.

Les deux constituants ont des spectres d'absorption très distincts dans le visible et l'ultraviolet. L'ion aquopentacyanoferrate(II) présente un

maximum d'absorption situé vers 440 mμ, l'ion binucléaire vers 385 mμ. On peut mettre à profit cette différence de comportement spectral pour doser, dans les solutions, chacune des deux formes; les résultats, bien que moins précis, corroborent ceux qu'on obtient par l'étude cinétique de la réaction sur le nitrosobenzène.

Les solutions enrichies en l'un ou l'autre des deux constituants ont aussi des propriétés oxydoréductrices très différentes; les courbes d'oxydoréduction obtenues lorsque les solutions sont oxydées au moyen d'eau de brome à 0°C viennent confirmer les résultats de l'étude polarographique ([4]). En particulier, une solution renfermant 90 % de la forme uninucléaire conduit à une courbe d'oxydoréduction de forme classique.

En ce qui concerne la réaction même des solutions sur le nitrosobenzène, on peut penser que seul l'ion uninucléaire aquopentacyanoferrate(II) donnerait la réaction colorée, tandis que le complexe binucléaire ne serait susceptible de réagir qu'après dédoublement préalable. Il a été effectivement possible de suivre tout à la fois la cinétique de la transformation du complexe binucléaire en aquopentacyanoferrate et la cinétique de sa réaction sur le nitrosobenzène; opérant en milieu tamponné au borate de pH 10, à la température de 10°C, on retrouve sensiblement les mêmes valeurs pour les deux constantes de vitesse, de l'ordre de 3.10^{-5} s^{-1}. La réaction du nitrosobenzène, n'étant limitée par aucune réaction inverse, se prête aisément à des études cinétiques à diverses températures; d'expériences effectuées à 5, 10, 15, 20 et 25°C, on déduit, par application de la relation d'Arrhenius, une énergie d'activation de l'ordre de 28 à 29 kcal. Cependant, quand on opère en solution aqueuse sans aucune addition de sel étranger, les deux constantes de vitesse trouvées sont nettement différentes.

D'autre part, des essais ont été repris en ce qui concerne l'influence de la température sur les équilibres entre les deux formes. D'expériences effectuées à 10, 15 et 20°C, il résulte manifestement que l'élévation de température déplace l'équilibre au profit du complexe uninucléaire. Des valeurs calculées pour les constantes d'équilibre, on déduit que la transformation de deux moles de complexe uninucléaire en une mole de complexe binucléaire s'accompagne d'une diminution d'enthalpie comprise entre 10 et 15 kcal et d'une diminution d'entropie de l'ordre de 35 cal/degré.

Le comportement des aquopentacyanoferrates est à rapprocher de celui des pentacyanocobaltates. C'est ainsi que Haim et Wilmarth ont reconnu que l'ion aquopentacyanocobaltate(III) $Co(CN)_5H_2O^{2-}$ subit une polymérisation spontanée aussi bien à l'état solide, ainsi qu'il a été rappelé ci-dessus, qu'en solution par chauffage à 80° pendant 2 h pour une concentration 0,5 M; mais les auteurs ne signalent l'existence d'aucun équilibre entre les deux formes; ils envisagent, sans y insister, la possibilité d'existence de ponts cyanés dans le polymère ([7]). La composition des solutions de pentacyanocobaltates(II) est encore discutée ([8]); d'après Adamson, l'ion pentacyano-

cobaltate $Co(CN)_5^{3-}$ y serait présent, avec la coordinence 5 pour le cobalt; cet ion vert olive paramagnétique est susceptible de se dimériser et, dans le composé diamagnétique pourpre $K_6Co_2(CN)_{10}$, il y aurait liaison directe entre les deux atomes de cobalt, soit la structure $(NC)_5Co.Co(CN)_5$.

On peut envisager que les conditions de liaison ne soient pas les mêmes pour le complexe binucléaire du fer et qu'il faille plutôt invoquer l'existence de ponts cyanés; la structure pourrait être :



de sorte que le complexe binucléaire serait l'ion μ-dicyano-octacyanodiferrate(II). En tout cas, des complexes binucléaires à pont cyanogène ont déjà été signalés, par exemple $(NC)_5Fe(II)-CN-Co(III)(CN)_5^{6-}$ et $(NC)_5Fe(III)-CN-Co(III)(CN)_5^{5-}$ [(7), (8)].

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) K. A. Hofmann, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.
(2) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 341.
(3) G. Emschwiller, *Proceedings, Abstracts*, 7. *International Conference on Coordination Chemistry*, Stockholm-Uppsala, 1962, p. 244.
(4) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4281.
(5) O. Baudisch, *Berichte*, 55, 1922, p. 2698 et 62, 1929, p. 2706.
(6) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4333.
(7) A. Haim et W. K. Wilmarth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 509.
(8) *Voir* en particulier : A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. soc.*, 73, 1951, p. 5710; G. A. Mills, S. Weller et A. Wheeler, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 403; N. K. King et M. E. Winfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3366; et aussi : Chr. Klixbüll Jorgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, 1963, p. 147.
(9) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mme Claude Friedrich.

(Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isothermes d'adsorption « à marches » sur métaux.*

Note (*) de MM. **Bernard Genot** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

On montre que les isothermes à marches qui n'ont été signalées qu'exceptionnellement sur les métaux peuvent être obtenues avec une certaine généralité sur des surfaces métalliques propres et recuites (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Au, U), lors de l'adsorption de krypton et de tétrafluorométhane à 77,5°K. L'influence de la chimisorption d'oxygène, et parfois d'azote, a été examinée.

On appelle « isothermes à marches » des isothermes d'adsorption physique où les couches adsorbées se remplissent incontestablement de façon successive, ce remplissage ne se faisant pas nécessairement à une pression déterminée comme un changement de phase bidimensionnel. Indépendamment de la reproductibilité, nous avons retenu deux critères : régulière périodicité et absence complète d'hystérèse, ce que nous avons toujours vérifié avec le krypton.

Un nombre très restreint d'isothermes à marches a été signalé sur les métaux et toujours avec le krypton : Haul (¹), Haul et Swart (²), Pierotti et Halsey (³) pour le fer, Fox et Katz (⁴) pour le nickel, Cesmat (⁵) améliorant un indice de marche de Pierotti et Halsey (³) pour le cuivre et Larher (⁶) pour le zinc. Le travail présent montre que le phénomène est assez général pour des surfaces métalliques propres et apparemment plus homogènes et plus stables que les films évaporés.

Les isothermes ont été déterminées suivant une méthode volumétrique classique, les pressions étant mesurées à la jauge de Mac Leod. Les mesures ont été corrigées de l'effet d'effusion thermique. Dans le cas du tétrafluorométhane, faute de données, on a admis que ce gaz devait se comporter de façon très semblable au xénon et la mesure de sa pression de vapeur dans les appareils d'adsorption au travers de tubes de diamètres différents a justifié cette hypothèse, permettant d'utiliser les résultats de Podgurski et Davis (⁷) pour le xénon.

Méthodes de préparation des métaux étudiés :

1° Réduction prolongée, *in situ*, d'oxydes par l'hydrogène très pur à des températures variant de 300 à 470°C : Fe, Ag, Au.

2° Dégazage ou réduction de métaux provenant de la décomposition des carbonyles : Fe, Ni.

3° Préparation, *in situ*, et destruction, de l'hydrure : U.

4° Électrolyse sur cathode de mercure et sous atmosphère d'argon dans une cellule à diaphragme (amélioration du procédé de Férée (⁸). Le pseudo-amalgame est rapidement lavé, mis sous vide et distillé à 246°C dans l'appareil d'adsorption : Cr, Mn, Fe, Co.

5° Évaporation sous vide du métal et recuit à 100°C : Cd.

RÉSULTATS (*fig.* 1) :

1° Fer : nous avons pu retrouver l'essentiel des résultats antérieurs [(1), (2), (3)]. Nous avons constaté toutefois que ce métal peut présenter deux systèmes de marches différents et se présentant indépendamment ou simultanément et ceci avec les deux gaz Kr et CF_4. Par ailleurs, ni Fe_2O_3, ni Fe_3O_4 ni FeO ne présentent de marches.

2° Argent : Thomas (9) a observé un accident en première couche sur une isotherme de krypton sur argent évaporé recuit. Nous avons

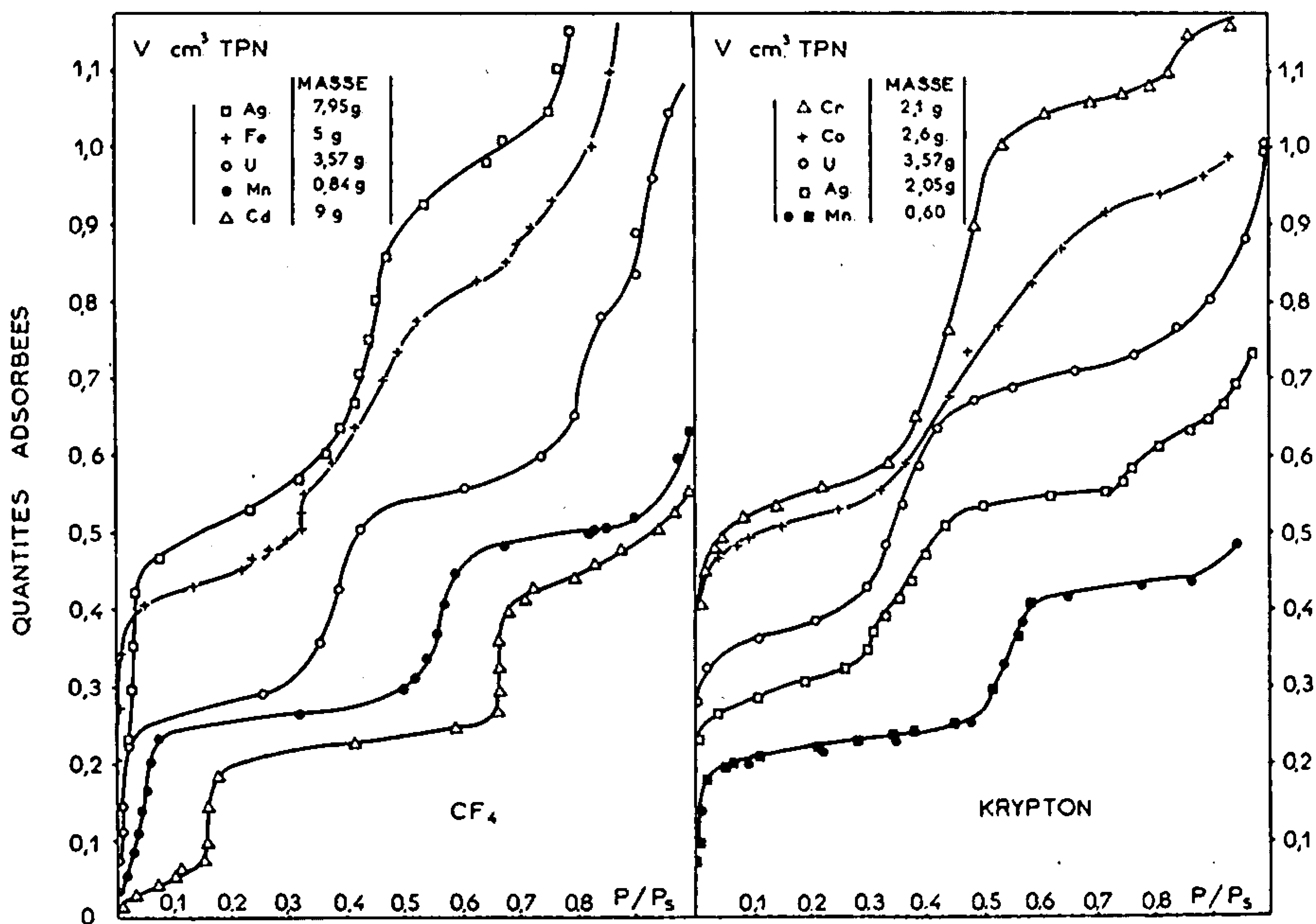


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de tétrafluorométhane et de krypton à 77,5°K.

en outre observé des accidents analogues aux pressions relatives supérieures.

3° Nickel : nos résultats sont semblables à ceux de Fox et Katz (4), les marches apparaissant toutefois à une pression relative supérieure (20 et 10 % respectivement).

4° Chrome manganèse, cobalt, uranium, cadmium : aucune isotherme à marches n'a été signalée précédemment sur ces métaux qui ont l'intérêt de cristalliser dans des systèmes très différents.

5° Or : avec le krypton nous avons trouvé une transition bidimensionnelle en première couche à pression relative 0,0085, sans indication nette de changement de phase en seconde couche.

INFLUENCE DE LA CHIMISORPTION DE GAZ. — Tous ces métaux ont fixé à la température de l'azote liquide, une forte quantité d'oxygène, correspondant souvent à plusieurs couches. Si l'on réchauffe progressivement l'échantillon sous vide, une partie de l'oxygène se dégage, une autre reste adsorbée, le reste pouvant migrer dans la masse du métal ou vers des germes d'oxyde dès que la température devient suffisante. Cette migration semble faible tant qu'on ne dépasse pas — 80°C, température avant

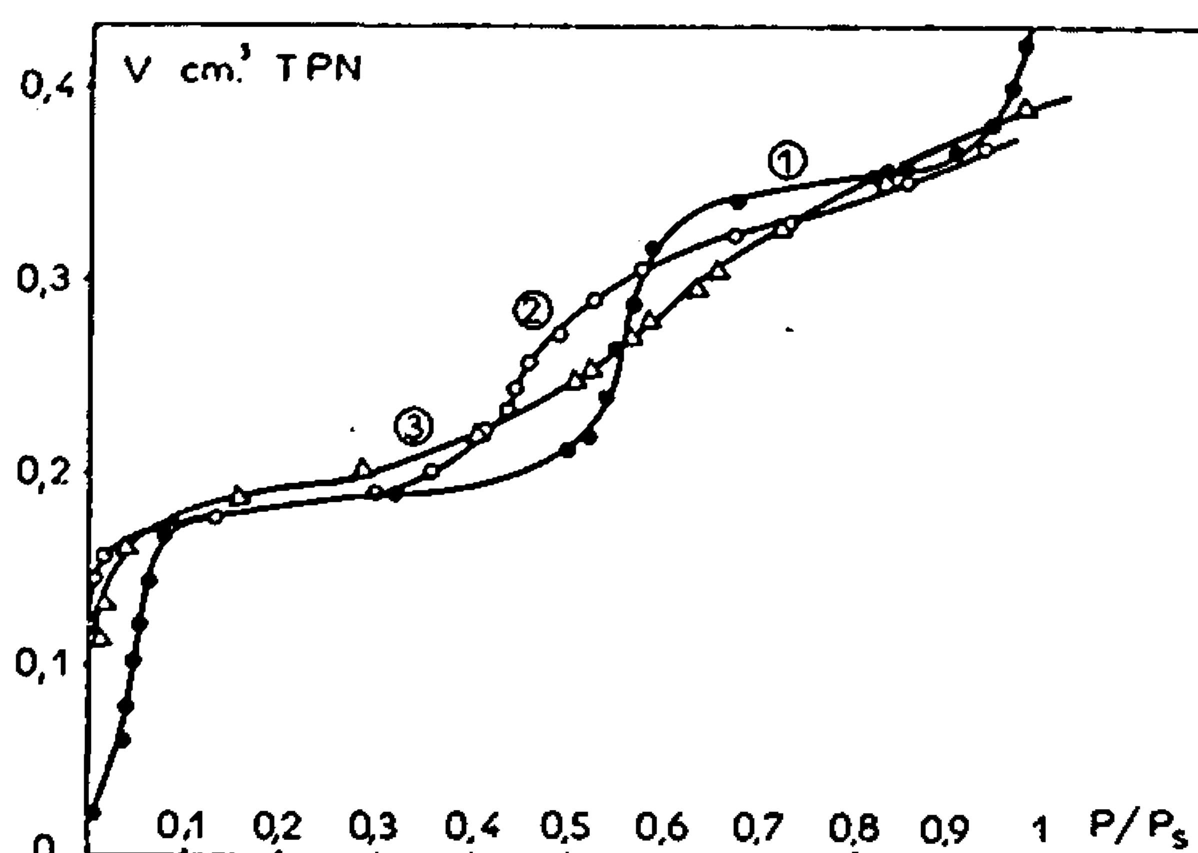


Fig. 2. — Adsorption de CF_4 sur le manganèse et influence de l'oxygène.
1, métal propre;
2, métal recouvert d'oxygène chimisorbé (1,35 cm³ TPN);
3, le même après recuit sous vide.

laquelle tout l'oxygène physisorbé a été éliminé. L'azote sur l'uranium s'est comporté de même, manifestant une importante chimisorption.

L'effet quasi général de la chimisorption et surtout d'un recuit ultérieur est d'atténuer progressivement la netteté des marches (*fig.* 2) sans altérer beaucoup les quantités globalement physisorbables. La chimisorption à 77,5°K abaisse surtout les pressions relatives des marches tout en affaiblissant un peu leur pente. Cet abaissement est d'un facteur 10 à 50 en première couche. Le recuit altère beaucoup plus fortement l'homogénéité de la surface (tout en régénérant partiellement l'aptitude à la chimisorption). Les deux phénomènes se superposent si la chimisorption est effectuée à chaud comme nous l'avons fait pour l'azote sur le chrome.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) R. A. W. HAUL, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 238.
(2) R. A. W. HAUL et E. R. SWART, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 380.
(3) R. A. PIEROTTI et G. D. HALSEY, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 680.
(4) D. C. FOX et M. J. KATZ, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1045.
(5) J. CESMAT, *Diplôme*, Grenoble, 1966.
(6) Y. LARHER, C. E. N. Saclay, Communication personnelle.
(7) H. H. PODGURSKI et F. N. DAVIS, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1343.
(8) J. FEREE, *Comptes rendus*, 121, 1895, p. 822.

(*Université de Nancy, Faculté des Sciences et E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilités magnétiques théoriques de quelques molécules organiques contenant des hétéroatomes.* Note (*) de Mlle **Nicole Baeteman** et M. **Jean Baudet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les susceptibilités magnétiques des composés comprenant des liaisons PC, PO, PCl, PS, CGe, CSn ont été calculées en utilisant la méthode de variation proposée par Guy et Tillieu [1]. Les résultats sont en excellents accords avec les résultats expérimentaux [[2], [3]].

L'ensemble des résultats théoriques récents ont été regroupés afin de constituer un complément à la systématique magnétochimique théorique précédemment élaborée [4].

Les susceptibilités magnétiques des composés du phosphore comprenant les liaisons PC, PO, PS et PCl ainsi que celle des composés organométalliques comprenant les liaisons CGe et CSn ont été calculées en utilisant les formules générales et les approximations proposées par J. Guy et J. Tillieu [1] pour des liaisons décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques du type utilisé par J. C. Slater [5], soit pour une liaison AB,

$$\psi_{AB} = \psi_A + \lambda \psi_B.$$

Nous avons choisi pour tous les éléments une orbitale atomique formée par hybridation tétraédrique des fonctions *n*S-*n*P, car cette hypothèse rend convenablement compte des angles valentiels observés [6] pour certains dérivés. N'ayant pas de renseignement sur la polarité des liaisons envisagées, nous avons pris $\lambda = 1$.

Tableau I.

Susceptibilité magnétique de liaison contenant un hétéroatome ($-\chi \cdot 10^6$ par paire d'électron).

Liaison doublet libre tétraédrique.	Longueur de liaison (Å).	χ^{L}_{xx}.	χ_{xx}.	χ_{zz}.	$\bar{\chi}$.	Δ.
P (7)...........	–	7,12	6,97	6,07	6,40	0,90
Se (7)..........	–	5,53	5,40	4,71	5,17	0,69
Liaison homonucléaire.						
B—B (9)..........	1,56	4,71	4,64	5,38	4,89	—0,74
Liaison hétéronucléaire.						
B—C (9)..........	1,55	4,42	4,29	3,67	4,09	+0,62
B—O (9)..........	1,39	3,26	3,25	3,07	3,19	+0,18
B—S (9)..........	1,82	5,42	5,41	5,14	5,32	+0,27
C—P............	1,87	7,64	6,06	4,16	5,42	+1,90
C—Ge...........	1,98	7,70	7,31	5,96	6,88	+1,34
C—Sn...........	2,14	11,38	10,34	7,96	9,54	+2,38
P—O............	1,76	4,92	4,64	3,75	4,34	+0,89
P—S............	2,17	7,84	7,13	5,47	6,57	+1,66
P—Cl...........	2,10	6,65	6,30	5,02	5,87	+1,28

Les longueurs de liaisons sont celles indiquées dans les tables de constantes ([6]) pour quelques composés ou évaluées ([7]) selon une méthode d'additivité. Les valeurs sont portées dans le tableau I.

Les susceptiblités magnétiques principales des liaisons ont été calculées à l'aide des intégrales à deux centres ([8]) et réunies dans le tableau I où nous avons groupé l'ensemble de nos résultats récents.

Colonne 1 : liaison;
» 2 : la longueur de liaisons;
» 3 : χ^{L}_{xx} le terme de Langevin perpendiculairement à l'axe de liaison;
» 4 : χ_{xx} la susceptibilité perpendiculairement à l'axe de la liaison;
» 5 : χ_{zz} la susceptibilité parallèlement à l'axe de la liaison ;
» 6 : $\bar{\chi}$ la susceptibilité moyenne;
» 7 : $\Delta = \chi_{xx} - \chi_{zz}$ l'anisotropie de la liaison.

Les valeurs des susceptibilités magnétiques des électrons internes sont inscrites dans le tableau II.

TABLEAU II.

Susceptibilités magnétiques moyennes des électrons internes ($-\chi . 10^6$).

Élément.	$1s^2$.	$2s^2$.	$2p^6$.	$3s^2$.	$3p^6$.	$3d^{10}$.	$4s^2$.	$4p^6$.	$4d^{10}$.	$\bar{\chi}$.
P ([7])	0,02	0,40	0,63	–	–	–	–	–	–	1,05
Se ([7])	0,00	0,05	0,08	0,39	0,56	2,72	–	–	–	3,81
Ge	0,00	0,06	0,39	0,46	2,12	3,82	–	–	–	6,85
Sn	0,00	0,02	0,11	0,13	0,61	0,54	0,10	1,46	8,25	11,22

Ces résultats ainsi que ceux obtenus précédemment ([1]) permettent de calculer la susceptibilité magnétique des composés dont la susceptibilité a été mesurée par F. Galais et coll. ([2]) pour les composés du phosphore ou tabulée par Foëx ([3]) pour les composés du germanium et de l'étain.

Les résultats sont groupés dans le tableau III où nous avons porté :

Colonne I : le composé;
» II : la susceptibilité expérimentale χ_m;
» III : la susceptibilité calculée avec la systématique théorique χ_{th} ;
» IV : l'écart % entre χ_m et χ_{th}.

La valeur théorique calculée pour les composés du phosphore est systématiquement plus grande que la valeur expérimentale, cependant l'écart est le plus souvent inférieur à 3 %. Ces écarts sont plus grands que pour les composés organiques envisagés jusqu'à présent.

Par contre, la valeur théorique obtenue pour les composés organométalliques du germanium et de l'étain est en excellent accord avec la valeur expérimentale. L'écart est généralement inférieur à 1 %.

On peut admettre que la méthode est susceptible de fournir une évaluation correcte de la susceptibilité magnétique du réseau d'électron σ dans des combinaisons où ces éléments seraient présents avec un caractère plus minéral.

TABLEAU III.

Susceptibilités magnétiques de quelques composés comportant des hétéroatomes ($-\chi . 10^6$).

Composé.	χ_m.	χ_{th}.	δe (%).
$P(C_3H_7)_3$	+122,1	128,7	+5,1
$P(C_5H_{11})_3$	190,5	196,8	+3,2
$P(SC_2H_5)_3$	141,7	146,1	+3,0
$P(SC_3H_7)_3$	176,2	180,2	+2,2
$P(OC_2H_5)_3$	102,8	110,5	+7,0
$P(OC_6H_{13})_3$	240,3	246,7	+2,6
$P(C_4H_9)_2\,OC_4H_9$	158	168,1	+6,0
$P(C_5H_{11})_2\,OC_5H_{11}$	192,5	202,1	+4,8
$P(OC_2H_5)_2Cl$	90,8	95,2	+4,6
$P(OC_3H_7)\,Cl_2$	88,8	91,2	+2,6
$P(OC_6H_{13})\,Cl_2$	123,5	125,3	+1,4
PCl_3	63,5	64,5	+1,6
$OP(OC_2H_5)_3$	111,6	113,9	+2,0
$OP(OC_4H_9)_3$	181,2	182,0	+0,4
$OP\,C_2H_5(OC_2H_5)_2$	106,5	108,6	+1,9
$OP\,C_3H_7(OC_3H_7)_2$	140,7	142,7	+1,4
$OP\,C_5H_{11}(OC_5H_{11})_2$	209,1	210,8	+0,8
$OP(C_4H_9)_2(OC_4H_9)$	167,4	171,4	+2,3
$OP\,C_7H_{13}(OC_7H_{13})_2$	269,9	273,6	+1,4
$OP(SC_2H_5)_3$	143,4	149,5	+4,1
$OP(SC_4H_9)_3$	213,6	217,6	+1,8
$OP(OC_2H_5)_2Cl$	98,4	98,6	+0,2
$OP(OC_3H_7)\,Cl_2$	94,9	94,6	—0,3
$OP\,OC_4H_9\,Cl_2$	106,7	105,9	—0,8
$OP\,Cl_3$	67,6	67,9	+0,4
$Ge(CH_3)_4$	86,3	83,5	—3,4
$Ge(C_2H_5)_4$	128	128,9	+0,7
$Ge(C_4H_9)_4$	218	219,7	—0,8
$Ge(C_6H_{13})_4$	309	310,5	+0,5
$Ge(C_8H_{17})_4$	402	401,3	—0,2
$Sn(CH_3)_4$	98,7	98,6	—0,1
$Sn(C_4H_9)_4$	232,3	234,8	+1,1

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1402; 241, 1955, p. 382; 242, 1956, p. 1279 et 1436; J. TILLIEU, *Thèse*, Paris, 1956.

(2) D. VOIGT, M. C. LABARRE et L. FOURNES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1113; P. PASCAL, D. VOIGT, M. C. LABARRE et L. FOURNES, *Ibid.*, 262, série C, 1966, p. 1481.

(3) G. FOËX, *Constantes sélectionnées, diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.

(4) J. BAUDET, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 228.

(5) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

(6) G. W. WHELAND, *The theory of resonance*, Wiley, 1955; *Interatomic distance*. Chemical Society, 1958.

(7) J. BAUDET et J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 546.

(8) J. TILLIEU, J. BAUDET et J. GUY, *J. Phys.*, 13, 1957, p. 455; J. BAUDET, F. CABARET, J. GUY et J. TILLIEU, *Ibid.*, 21, 1960, p. 105; A. PROUTIÈRE et J. BAUDET, *Ann. Université d'Abidjan*, 1966, p. 23.

(9) J. BAUDET et H. LEGUESDRON, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967 (à paraître).

(10) P. PASCAL, F. GALAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1644.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, B. P. n° 4322, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'étude, par microscopie électronique, des premiers instants de la cémentation du fer à 850°C par le chlorure de bore* BCl_3. Note (*) de MM. **Michel Avel**, **René Borrely** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les premiers instants de la cémentation du fer à 850°C par le chlorure de bore sont observés par microscopies optique et électronique et analysés par microdiffraction électronique. En opérant avec du fer Armco contenant 0,03 % en poids de carbone, une phase semi-métallique $Fe_3(B, C)$ se développe en surface; par contre, avec du fer Armco purifié contenant moins de 0,001 % de carbone, il y a formation de bore quadratique β II et de bore rhomboédrique β, puis de borure de fer Fe_2B.

Entre 650°C et 1100°C et en l'absence d'hydrogène, le chlorure de bore est réduit par le fer et conduit, selon différents auteurs, à la formation de bore pur [1], de borure de fer et de traces de carbure de fer [2], d'un mélange de bore et de borure de fer [3]. En étudiant les premiers instants de la cémentation à 850°C du fer par le chlorure de bore, nous donnons une explication de ces travaux aux conclusions parfois contradictoires.

Le dispositif expérimental comprend trois parties : un jeu de capillaires qui permet de préparer un mélange argon-chlorure de bore de composition déterminée et d'en contrôler le débit; un réacteur fixe en verre de silice qui contient l'échantillon de fer; un four laboratoire monté sur un support mobile.

Les échantillons de fer (10×10×1 mm) sont polis électrolytiquement puis soumis dans le four de traitement à un recuit de 4 h à 850°C sous hydrogène sec. Le flux gazeux chlorure de bore 5 %, argon 95 %, débit 2 l/h arrive par l'intermédiaire d'un tube de silice perpendiculairement à la surface de l'échantillon à cémenter. Après un traitement de 2 mn l'action de la phase gazeuse et la diffusion intermétallique sont arrêtées instantanément par déplacement du four.

La surface de l'échantillon est observée au microscope optique. Les cristaux qui se sont développés en surface sont isolés pour la microscopie électronique par la technique des répliques d'extraction : la surface de l'échantillon est recouverte d'un mince film de carbone déposé sous vide, cette préparation est plongée dans une solution à 10 % de brome dans le méthanol, après quelques minutes d'attaque, le film de carbone est décollé dans l'eau entraînant avec lui les parties non dissoutes. Les répliques sont observées dans un microscope électronique O. P. L. fonctionnant sous 100 kV.

Résultats. — Les résultats dépendent de la teneur en carbone du fer utilisé. Nous cémentons successivement des échantillons de fer Armco contenant 0,03 % en poids de carbone et des échantillons de fer Armco

dont la teneur en carbone est abaissée à moins de 0,001 % par un traitement de 140 h à 720°C dans l'hydrogène humide (H_2O 16 % en volume).

1. *Cémentation du fer Armco* (*contenant* 0,03 % *de carbone*). — L'observation au microscope optique de la surface de l'échantillon de fer cémenté montre l'existence d'amas cristallins de quelques microns de longueur. Ces amas, isolés de la surface par la technique des répliques d'extraction, diffractent très mal. Les diagrammes de microdiffraction obtenus (tableau I) permettent d'établir qu'il s'agit du carboborure de fer $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$. Une cémentation d'une durée inférieure à 2 mn conduit à des amas cristallins de même nature.

TABLEAU I.

Distances interréticulaires du carboborure de fer $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$.

d(Å) mesurées.	d_{hkl} ($Fe_3B_{0,7}C_{0,3}$) (*).	h, k, l.
3,36	$3,34_6$	0 0 2
2,08	$2,07_8$	0 2 2
1,68	$1,67_3$	0 0 4
1,24	$1,24_7$	1 4 0
1,13	$1,13_2$	3 3 0

(*) Valeurs calculées d'après R. Fruchart ([4]).

2. *Cémentation du fer Armco purifié* (*contenant moins de* 0,001 % *de carbone*). — La surface observée au microscope optique est formée de cristaux en forme de plumes (*fig.* 1) dont le nombre et la grosseur varient d'une expérience à l'autre. La microscopie électronique nous révèle la structure fine de ces plumes (*fig.* 2). L'exploitation des diagrammes de microdiffraction montre qu'elles sont constituées de borure Fe_2B (tableau II). Nous donnons sur la figure 5 un des diagrammes de point de ce borure.

Pour des temps de cémentation inférieurs à 1 mn, la surface cémentée garde le même aspect mais les microcristallites sont très petits et plus difficiles à extraire. Nous observons, sur les répliques, des cristaux de quelques microns en forme de plaquettes plus ou moins régulières (*fig.* 3 et 4).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1 et 2. — Plumes de Fe_2B à la surface d'une pièce de fer Armco purifié et cémenté par le chlorure de bore.

Fig. 1. — Observation optique.

Fig. 2. — Réplique d'extraction.

Fig. 3 et 4. — Plaquettes de bore à la surface d'une pièce de fer Armco purifié et cémenté par le chlorure de bore (répliques d'extraction).

Fig. 5 à 7. — Diagrammes de diffraction électronique du borure Fe_2B (*fig.* 5), du bore hexagonal (*fig.* 6), du bore quadratique (*fig.* 7).



Fig. 1.



Fig. 2.

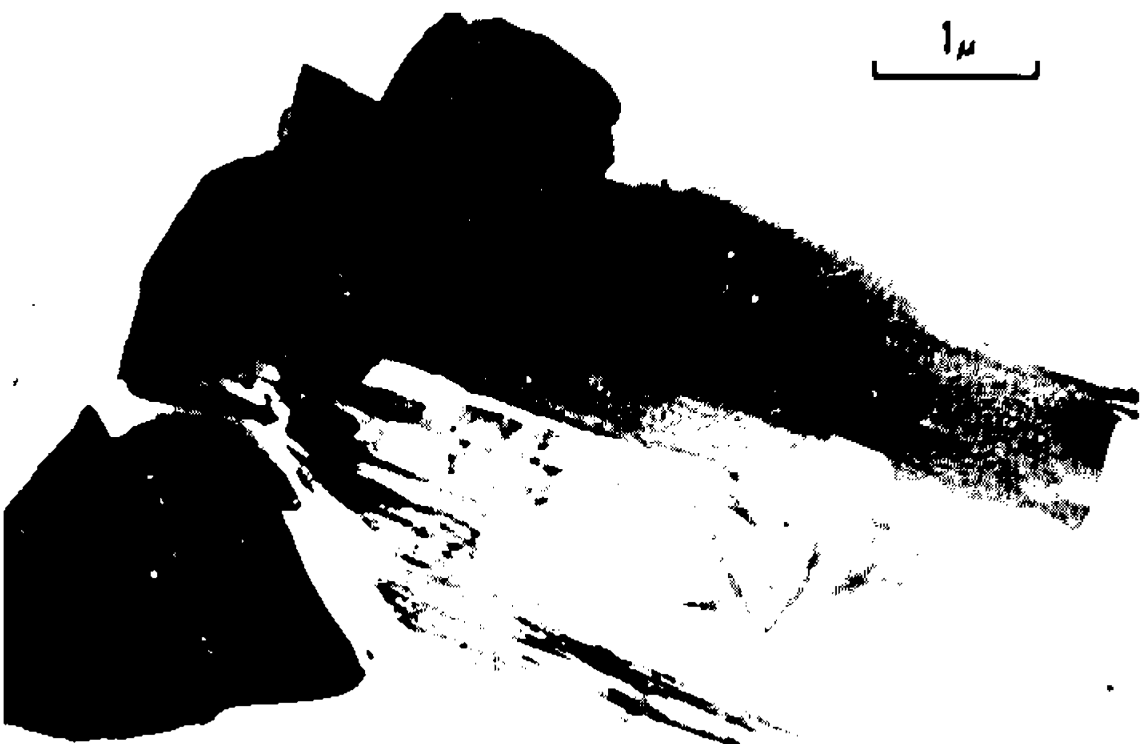


Fig. 3.

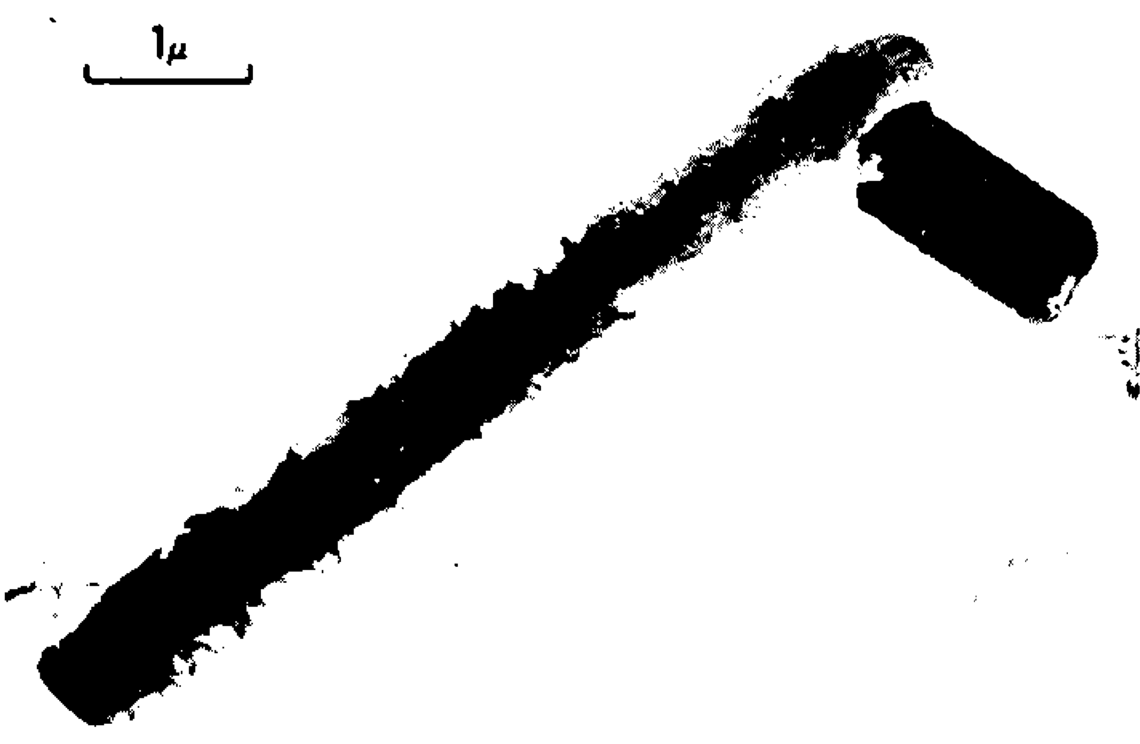
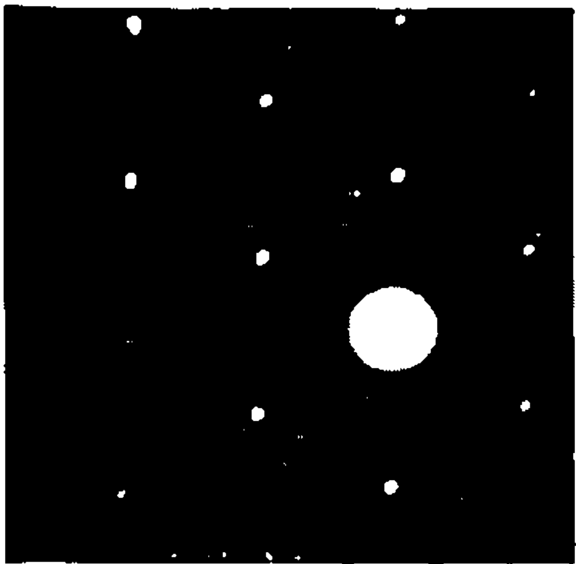


Fig. 4.



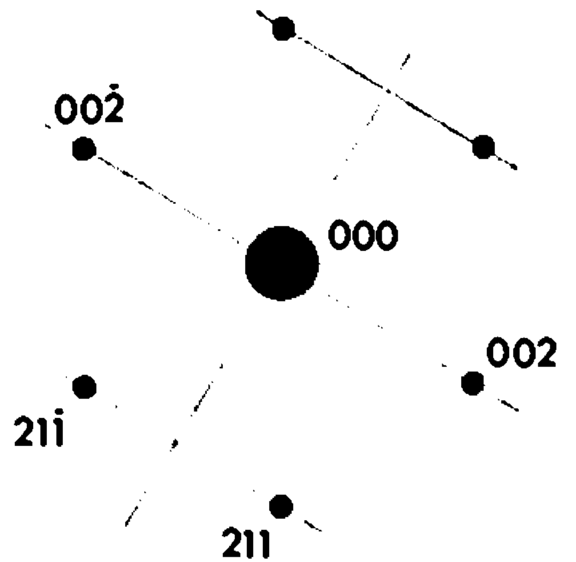
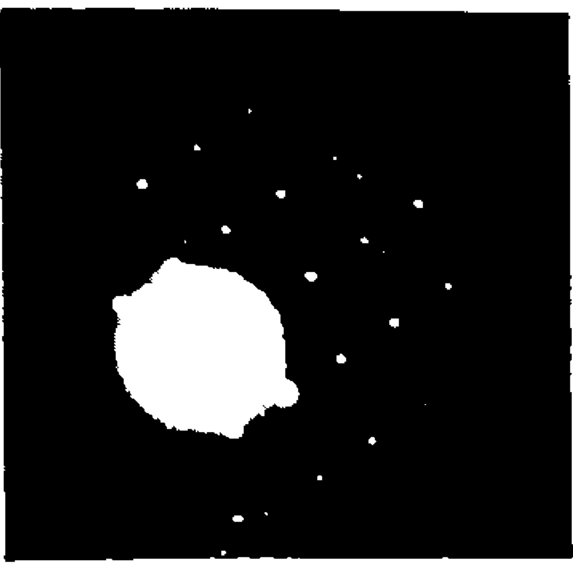


Fig. 5.



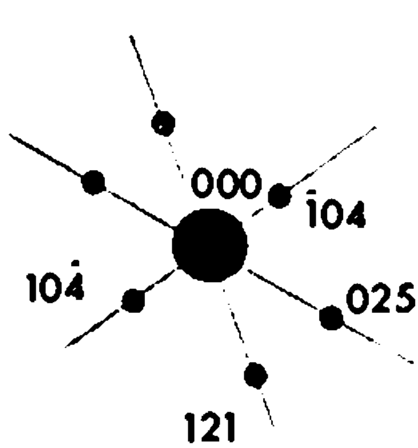
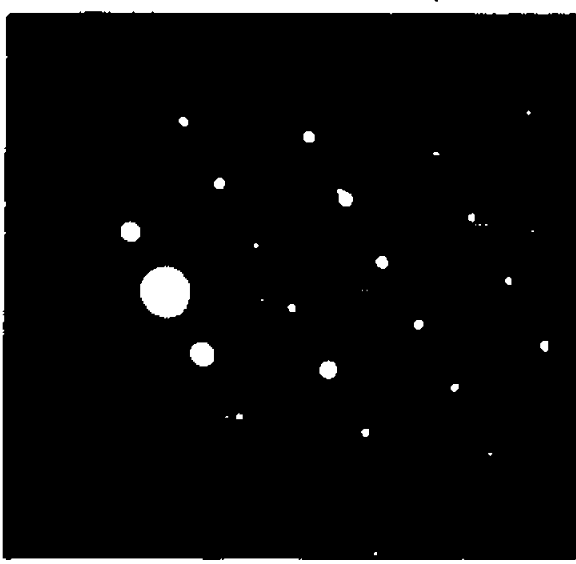


Fig. 6.



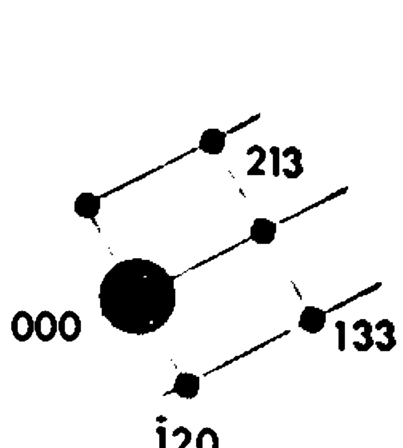


Fig. 7.

TABLEAU II.

Distances interréticulaires du borure Fe_2B.

d (Å) mesurées.	d_{hkl} (Fe_2B) (*).	h, k, l.
3,65	3,61	1 1 0
2,15	2,13	0 0 2
2,03	2,015	2 1 1
1,64	1,634	2 0 2
1,38	1,382	2 2 2
1,29	1,293	1 3 2
1,21	1,204	2 1 3
1,19	1,189	4 1 1
0,94	0,934	4 1 3

(*) D'après Bjurstrom et Arnfelt ([5]).

TABLEAU III.

Distances interéticulaires du bore.

d (Å) mesurées.	d_{hkl} ($B_{rh}\beta$) (*).	hkl ($B_{rh}\beta$).	d_{hkl} (B_{quadr}) (**).	hkl (B_{quadr}).
9,6	–	–	10,1	1 0 0
5,50	5,48	1 1 0	–	–
5,05	5,06	1 0 4	5,03	1 0 4
4,80	–	–	4,76	2 0 1 0 0 3
4,62	4,66	0 2 1	4,52	2 1 0
4,37	4,41	2 0 2	4,30	2 1 1 1 0 3
3,66	3,71 3,55	0 2 4 2 1 1	– –	– –
3,41	3,43	1 2 2	3,46	2 2 1 2 0 3
3,31	3,35	2 0 5	3,36	3 0 0 1 0 4
3,29	–	–	3,29	3 0 1 2 1 3
3,18	–	–	3,17	2 2 2 1 1 4
3,08	3,07	2 1 4	3,11 3,04	3 0 2 3 1 1
2,91	2,94	3 0 3	2,90	3 1 2 2 0 4
2,73	2,74	2 2 0	2,75	3 2 1 3 0 3
2,55	2,57	3 1 2	»	–
2,52	2,52	2 0 8	2,52	4 0 0 2 2 4

(*) D'après D. E. Sands et J. L. Hoard ([6]) (indexé en hexagonal).
(**) D'après S. Laplaca ([7]).

L'extraction semble incomplète : ces cristaux n'occupent que la partie centrale de l'empreinte des plumes sur le film de carbone. En comparant les distances interréticulaires relevées sur les diagrammes de points de

microdiffraction de ces cristaux avec celles des deux variétés de bore : le bore rhomboédrique β ($a = 10,12$ Å, $\alpha = 65^\circ 28'$) et le bore quadratique β II ($a = 10,10$ Å, $c = 14,28$ Å), nous en déduisons que ces deux formes de bore existent en surface (tableau III). Les figures 6 et 7 sont des diagrammes de points correspondant respectivement aux coupes des réseaux réciproques du bore rhomboédrique β (indexé en hexagonal) et du bore quadratique β II. Nous n'obtenons pas de coupe du borure Fe_2B qui donne la forme de plume aux microcristallites, il est vraisemblablement dissous lors de l'attaque prolongée nécessaire à leur extraction.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) Z. Podszus, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 99, 1917, p. 130.
(2) P. Pichat, *Thèse*, Lyon, 1966.
(3) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 4, 1961, p. 110.
(4) R. Fruchart et A. Michel, 3e *Congrès international sur la Réactivité dans l'État Solide*, Madrid, 1956.
(5) Bjurstrom et Arnfelt, *Z. Physik Chem.*, B, 4, 1929, p. 469.
(6) D. E. Sands et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5583.
(7) C. Talley, S. Laplaca et B. Post, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 271.

(*Laboratoires de Chimie des Métaux et de Microscopie électronique,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'ozonisation du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle et de son copolymère avec l'amino-11 undécanoate d'éthyle.* Note (*) de MM. **François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la stabilité thermique des ozonides du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle et de ses copolycondensats avec l'amino-11 undécanoate d'éthyle en présence et en l'absence de styrolène. Description de la méthode de dosage.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la préparation de copolymères polyundécanamide-polyvinyliques. Le polyamide est préparé par copolycondensation de l'acide N-allyl amino-11 undécanoïque ou de son ester éthylique avec l'acide amino-11 undécanoïque ou son ester éthylique. Les copolymères polyamide-polyvinyliques sont obtenus de deux façons différentes.

— *Par ozonisation du monomère allylique :* La polymérisation des monomères vinyliques est amorcée par l'ozonide obtenu ([2]), puis ces polyvinyliques portant un motif amino-11 undécanoate d'éthyle sont copolycondensés avec l'acide amino-11 undécanoïque, ce qui donne des copolymères séquencés.

— *Par ozonisation des copolycondensats des aminoacides :* Un monomère vinylique est greffé sur la chaîne de copolyamide; ces copolymères greffés peuvent être aussi copolycondensés avec l'acide amino-11 undécanoïque.

Le N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle est ozonisé en solution à 0°, soit dans l'acétate d'éthyle ou de *n*-butyle, soit dans l'adipate d'éthyle. L'évaporation du solvant sous vide conduisant à un ozonide fortement coloré, l'ozone dissous est chassé en faisant le vide quelques minutes, puis on prélève le volume de solution contenant la quantité d'ozonide nécessaire.

Les doubles liaisons présentes dans les polycondensats sont ozonisées sur le produit en suspension dans l'acétate d'éthyle, puis l'ozonide est récupéré par filtration et séché sous vide.

Nous avons étudié la décomposition thermique des ozonides en fonction du temps à diverses températures (20, 97 et 130°) en présence de styrolène en excès et en son absence. A cette fin, une quantité déterminée de N-allyl aminoester est ozonisée dans un volume connu de solvant. Après avoir mis sous vide quelques minutes, la solution est portée à la température choisie dans une jaquette thermostatée et le dosage est effectué sur divers prélèvements. La concentration en ozonide est mesurée par une méthode décrite ci-après ([3]). Il est possible de définir un temps de demi-vie, c'est-à-dire le temps nécessaire pour décomposer la moitié de l'ozonide ([4]). A 20°, il est de 32 h, à 97°C de 24 mn en l'absence de styrolène et de 13 mn en sa présence, à 130°C il est de 6 mn en l'absence de styrolène.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I, II et III (cas de l'ozonide du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle) :

TABLEAU I.

(97°C).

t (mn)	0.	12.	24.	36.	48.	60.	90.	120.	180.
% ozonide (sans styrolène)	34,8	22,0	17,4	10,7	9,4	8,0	8,0	6,7	4,0
% ozonide (avec styrolène)	27,0	13,6	9,3	7,4	6,5	6,2	3,7	4,3	3,1

TABLEAU II.

(136°C).

t (mm)	0.	12.	24.	36.	48.
% ozonide (sans styrolène)	37,6	10,9	5,4	3,0	2,0
% ozonide (avec styrolène)	38,6	4,4	2,5	2,0	–

TABLEAU III.

(20°C).

t (jours)	0.	1.	4.	5.
% ozonide (sans styrolène)	65,3	37,0	14,0	12,5

Méthode de dosage. — Nous avons modifié la méthode décrite par Karnojitzki ([3]).

On ajoute 1 à 2 ml de la solution d'ozonide du N-allyl amino-11 undécanoate d'éthyle dans un ester à une solution d'iodure de potassium 15 % dans un mélange acide acétique-eau. Après agitation durant quelques secondes, l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate 0,1 N en présence d'empois d'amidon. Le mélange acide acétique-eau 50-50 en volume convient bien si le solvant d'ozonisation est l'acétate d'éthyle, mais pour l'acétate de *n*-butyle et l'adipate d'éthyle qui sont très peu solubles dans l'eau, il est préférable de prendre un mélange 75-25 respectivement d'acide acétique et d'eau. Un essai à blanc doit être effectué dans le même temps.

Le polymère n'étant pas soluble dans le mélange acide acétique-eau, l'acide acétique est remplacé par l'acide dichloracétique en réduisant au minimum la quantité d'eau présente dans la solution d'iodure de potassium (solution saturée). Le polymère est dissous à froid, ce qui demande au moins 20 mn. Après avoir obtenu la dissolution complète, un peu d'empois d'amidon est alors ajouté et l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate 0,1 N. Un essai à blanc doit être effectué dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) F. CARRIÈRE et H. SEKIGUCHI, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 228.
([2]) F. CARRIÈRE et H. SEKIGUCHI, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 123.
([3]) V. KARNOJITZKI, *Les peroxydes organiques*, Hermann, Paris, 1958, p. 103.
([4]) O. L. MAGELI et J. R. KOLCZYNSKI, *Ind. Eng. Chem.*, 58, n° 3, 1966, p. 27.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyélectrolytes basiques. Étude des poly (vinyl-2 pyridines) atactique et isotactique par diffusion de la lumière.* Note (*) de MM. **Éric Sélégny** et **Guy Muller**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons montré précédemment ([1]) que l'extension maximale des chaînes de poly (vinyl-2 pyridine) isomoléculaire et atactique (PVPA) ne se produisait pas pour l'ionisation totale. Nous comparons cette fois les *poly (vinyl-2 pyridines) atactique et isotactique*, en fonction de l'ionisation et de la force ionique. Nous avons étudié les variations de l'incrément d'indice et de la masse apparente au cours de l'ionisation. Il est possible de relier le *dn/dc* aux Cl^- attirés dans les chaînes; le *dn/dc*, déterminé *après équilibre de dialyse*, permet de calculer *la masse vraie* des échantillons.

Natta ([2]) a montré la possibilité d'obtenir des polymères *stéréoréguliers*. On peut penser que l'encombrement stérique de tels échantillons soit assez différent de celui d'une chaîne moins régulière (atactique).

Nous avons comparé deux échantillons de masses voisines, L'UN ATACTIQUE ISOMOLÉCULAIRE (PVPA) ET L'AUTRE ISOTACTIQUE (PVPI) (la stéréorégularité de ce dernier, déterminée par R. M. N. est supérieure à 90 %).

Trois points précis ont retenu notre attention :

— *l'extension des chaînes* iso et atactique au cours de l'ionisation;

— *la variation du dn/dc* en fonction de l'ionisation et de la force ionique;

— la détermination de la *masse vraie*.

1. MISE EN ÉVIDENCE DE L'EXTENSION DES CHAINES. — La diffusion de la lumière permet, pour des chaînes suffisamment longues, de mesurer avec précision les *paramètres caractéristiques de la forme* (rayon de giration R, coefficient du Viriel B) et de *la taille* (dissymétrie Z).

Par ultrafiltration des solvants suivie de la centrifugation des solutions, on obtient un *dépoussiérage satisfaisant* ($I_{45}/I_{135} = 1,05$ pour l'eau).

Les mesures effectuées en *milieu organique* permettent la détermination des paramètres intéressants sous forme *non chargée* (PVPA) : R = 340 Å dans le dioxanne (Z = 1,1 ; B = 0) et le D. M. F. (Z = 1,1 ; $B = 4.10^{-4}$); PVPI : R = 300 Å dans le méthanol et le chloroforme.

Pour des masses assez élevées, on observe un léger comportement polyélectrolytique de l'isotactique dans le D. M. F. (R = 600 Å; Z = 1,60) ([3]). La figure 1 rend compte de nos résultats obtenus pour la poly (vinyl-2 pyridine) atactique.

Pour les deux tacticités, on observe :

A. *Analogies.* — *L'expansion est fonction de l'ionisation et de la force ionique* (R, Z, et B décroissent quand la force ionique augmente). L'extension maximale se manifeste *avant l'ionisation totale théorique* (attraction de contre-ions). Les dimensions *sont voisines au début et en fin d'ionisation* (attraction de Cl^-). *A force ionique assez élevée, la forme et la taille sont pratiquement indépendantes de l'ionisation* (disparition du maximum).

— Les valeurs des coefficients du Viriel montrent que, même *à force ionique élevée, il subsiste toujours des interactions.*

B. *Différences.* — *L'extension la plus grande* est sensiblement identique en importance, dans l'eau, pour les deux tacticités, mais elle *n'a pas lieu pour la même valeur de l'ionisation* : le repliement des chaînes se produit plus tôt pour les isotactiques; ce résultat est en accord avec les mesures potentiométriques.

— La représentation de R en fonction de $1/3\sqrt{\mu}$ donne une droite et montre qu'à $\mu \to \infty$, *le rayon de giration de l'atactique est plus élevé que*

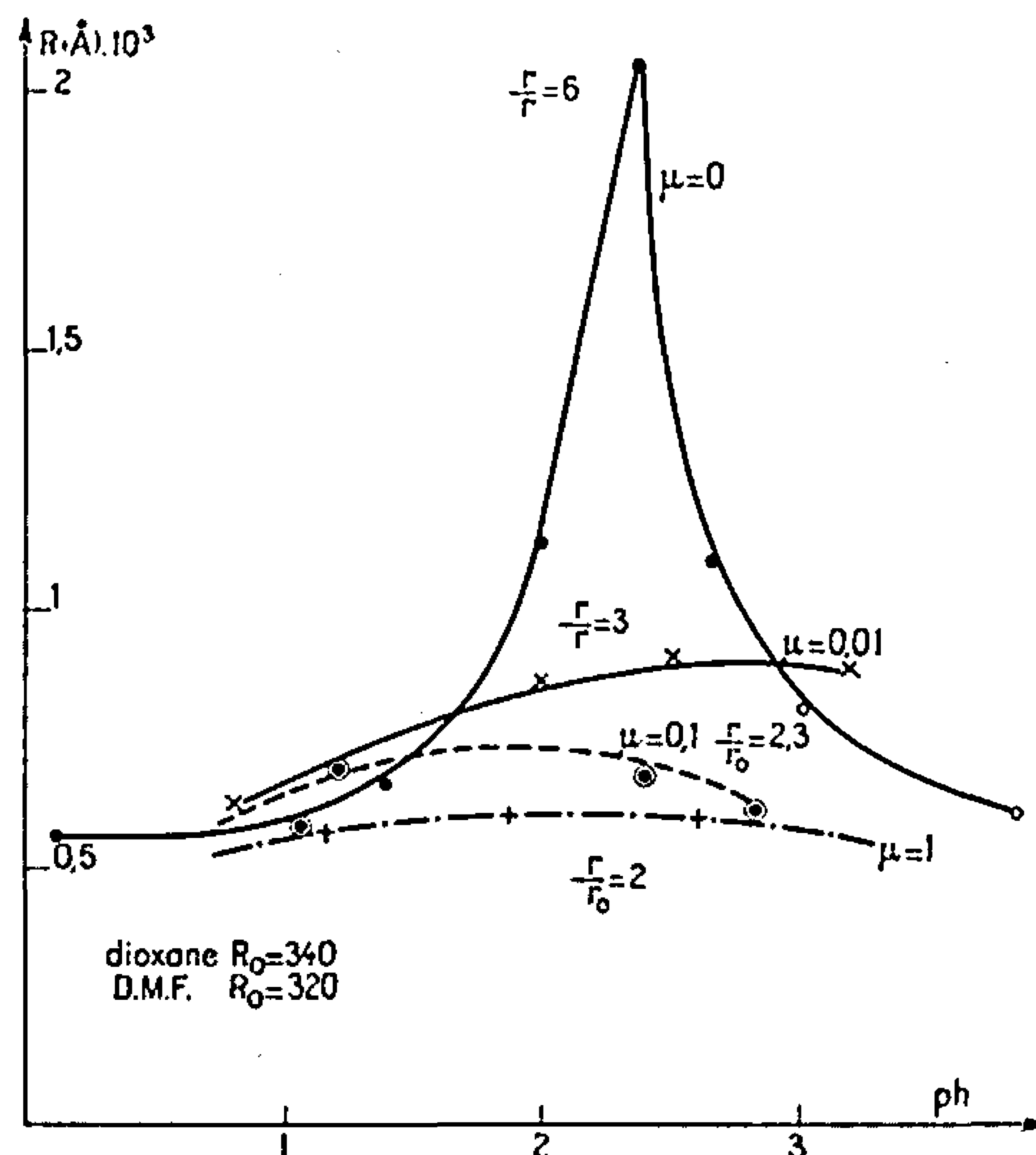


Fig. 1. — Variation du rayon de giration (R) de la poly-(vinyl-2 pyridine) atactique en fonction de l'ionisation et de la force ionique.

pour l'isotactique [à pH 1 : R = 500 Å (PVPA) et 300 Å (iso)]. Cela semble indiquer que toute *interaction supprimée, les dimensions de l'isotactique seraient plus petites que celles de l'atactique.* (Ces résultats sont à rapprocher des conclusions tirées avec d'autres polymères) ([4]). A force ionique et ionisation donnée, *les coefficients du Viriel de l'iso sont plus faibles que pour l'atactique.*

2. Influence de l'ionisation et de la force ionique sur le *dn/dc*. — Nous sommes dans le cas d'un système à quatre composants (eau, polyélectrolyte, sel ajouté, acide ajouté); la *masse apparente varie* alors d'un milieu à l'autre.

Les complications dues à la solvatation préférentielle ([5]) dans de tels systèmes peuvent être éliminées si l'on mesure l'*excès de diffusion et surtout le dn/dc*, par référence au mélange de solvants avec lequel la *solution est en équilibre de dialyse* ([6]).

Le problème revient donc à mesurer le *dn/dc à potentiel chimique constant* (7); à l'équilibre (50 h de dialyse environ), on est alors ramené au cas simple d'une solution de polymère dans un seul solvant, et l'on peut appliquer les équations classiques de la diffusion de la lumière.

Le *dn/dc* n'est *pas influencé par la tacticité* dans des milieux identiques. Les résultats obtenus pour un isotactique de $\overline{M}_w = 100\,000$ sont donnés dans la figure 2.

On note, dans l'EAU, *une variation importante du dn/dc au cours de l'ionisation; à force ionique suffisamment élevée*, ce paramètre est pratiquement

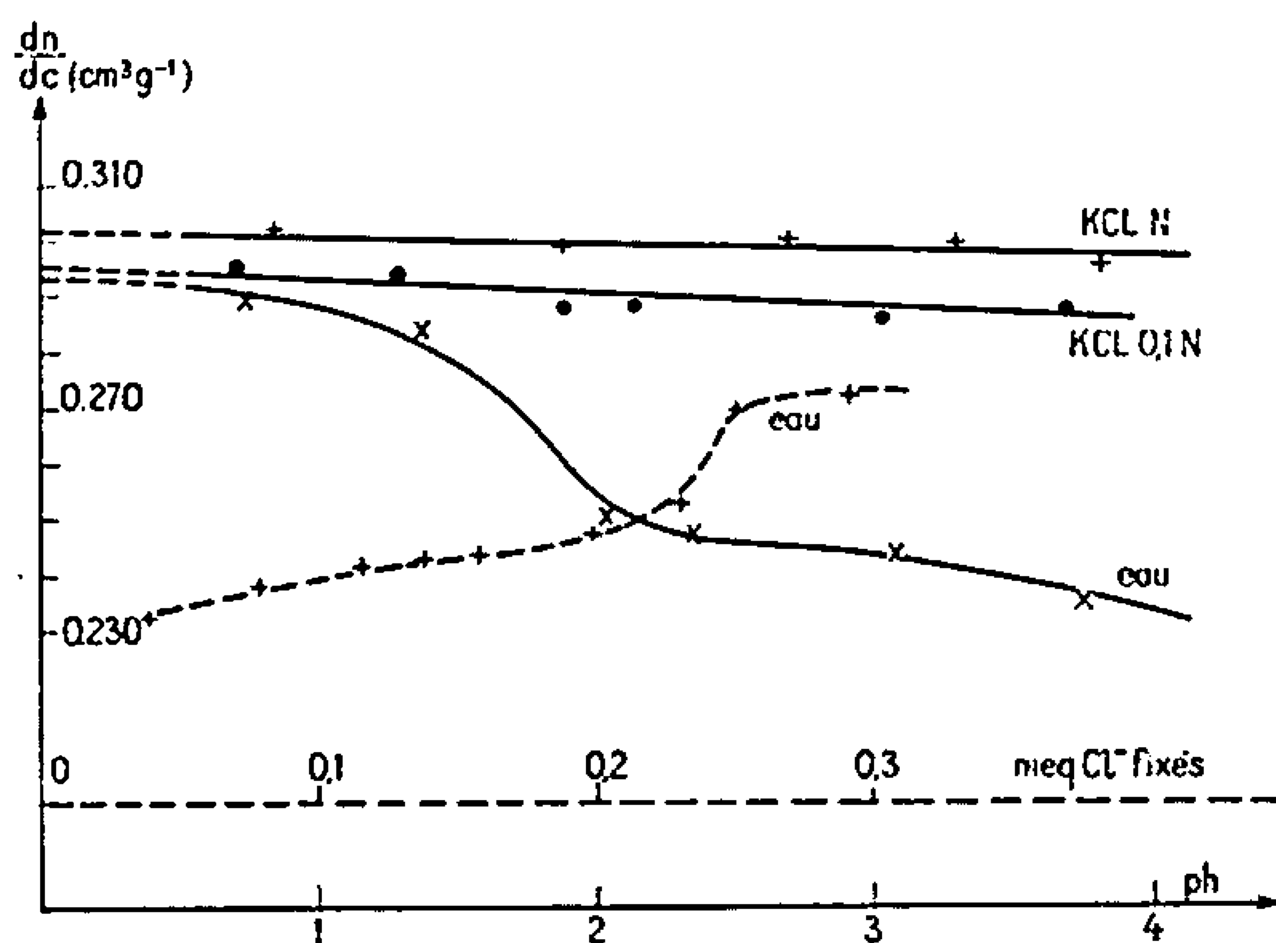


Fig. 2. — Variation de *dn/dc* ($cm^3.g^{-1}$) en fonction du pH(—) et des Cl^- fixés (...). Concentration : 0,5 g/100 cm^3; temps de dialyse : 50 h.

CONSTANT; enfin, à pH < 1, les valeurs obtenues tendent vers une limite commune (quelle que soit la force ionique).

On a pu montrer que le *dn/dc* (*dans l'eau*) *est directement lié aux chlores attirés par les chaînes chargées*, ce qui explique sa constance à force ionique élevée (*fig.* 2).

Dans l'EAU, les variations du *dn/dc* avec le pH, sont comparables avec les résultats observés en ultraviolet; en particulier, en excès d'acide, on avait noté une valeur unique de ε quelle que soit la force ionique.

3. DÉTERMINATION DE LA MASSE VRAIE. — On peut considérer qu'au *cours de l'ionisation*, la poly (vinyl-2 pyridine) se comporte comme un COPOLYMÈRE présentant des séquences ionisées et non ionisées distribuées au hasard le long de la chaîne.

Cela peut expliquer la variation de masse observée dans l'eau; à partir d'une force ionique suffisamment élevée (0,1 N), la masse est pratiquement constante (masse vraie).

La masse vraie peut être calculée à partir des valeurs du dn/dc déterminées après équilibre de dialyse :

— PVPA, pH 1,40 (EAU) :

Avant dialyse : $M_p = 600\,000$
Après dialyse : $M_p = 390\,000$ } $M_p = 400\,000$ dans le dioxanne.

— ISO, pH 1 (EAU) :

Avant dialyse : $M_p = 183\,000$
Après dialyse : $M_p = 120\,000$ } $M_p = 100\,000$ dans le méthanol.

Pour être rigoureux, il serait plus intéressant de comparer deux échantillons de *même masse, d'isomolécularité très proche, mais de tacticité différentes* (100 % *isotactique d'une part,* 100 % *syndiotactique d'autre part); cela pose malheureusement des problèmes de synthèse.*

M. Loucheux nous a donné l'échantillon isotactique.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) E. SÉLÉGNY et G. MULLER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 378.
(2) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGUI, G. DALL'ASTA et F. BRENARDINI, *J. Polym. Se.*, 51, 1961, p. 487.
(3) C. LOUCHEUX et Z. CSLONKOWKA *J. Polym. Se.* (sous presse).
(4) E. SÉLÉGNY et P. SEGAIN, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 5, 1967, p. 902.
(5) R. H. EWART, C. P. ROÉ, P. DEBYE et J. R. MC. CARTNEY, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 687.
(6) E. F. CASASSA et H. EISENBERG, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 753.
(7) A. VRIJ et J. TH. OVERBEEK, *J. Colloid. Sci.*, 17, 1962, p. 570.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur le mécanisme de la photo-oxydation en série acénique.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le simple calcul des énergies de paralocalisation conduit à des résultats opposés aux données de l'expérience concernant l'effet de certains substituants sur les vitesses relatives de photo-oxydation. On propose une nouvelle forme de complexe intermédiaire qui, d'après des calculs basés sur la mécanique ondulatoire, suggère des conclusions concordant avec les faits.

On a récemment observé que l'introduction de substituants donneurs d'électrons chez des hydrocarbures conjugués de la série acénique incite la photo-oxydation à se produire sur les atomes de carbone porteurs des substituants. C'est ainsi que, tandis que la photo-oxydation de l'anthracène se produit essentiellement en position méso, la même réaction intéresse surtout les sommets 1 et 4 dans le cas du diméthoxy-1.4-anthracène (1).

Le mécanisme actuellement admis pour la photo-oxydation consiste à supposer que la réaction essentielle revient à une fixation sur la molécule conjuguée d'oxygène électroniquement excité sur son premier état singulet.

Il était donc normal de chercher à voir si, partant de cette hypothèse, on peut rendre compte de l'effet du groupe méthoxy en admettant la formation d'un complexe intermédiaire du type de Wheland (2), c'est-à-dire en calculant l'énergie de paralocalisation (3).

Le tableau I montre les valeurs obtenues pour cette contribution à la barrière de potentiel (en unités-β) pour différents choix de paramètres associés au dit groupe.

TABLEAU I.

Valeurs de l'énergie de paralocalisation en unités-β (méthode de Hückel).

Positions.	Anthracène.	Diméthoxy-1.4-anthracène $\alpha_O = \alpha_C + 1.4\,\beta_{OC}$, $\beta_{OC} = \beta_{CC}$.	$\beta_{OC} = 1.4\,\beta_{CC}$.
1-4	3,63	4,38	5,06
9-10	3,31	3,34	3,36
5-8	3,63	3,63	3,63

D'après ce tableau on devrait donc s'attendre à ce que le groupe OCH_3 défavorise la position 1-4, ce qui est tout à fait contraire aux données de l'expérience.

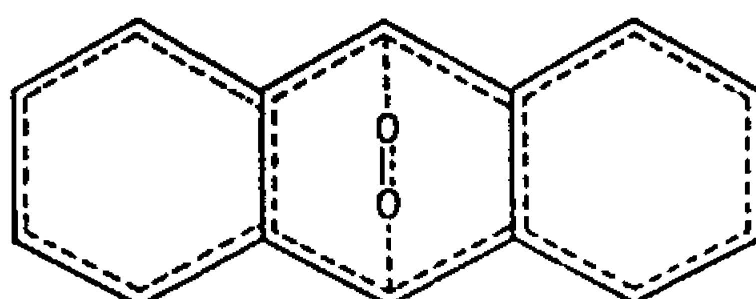
Nous fûmes donc conduits à imaginer une autre structure pour le complexe intermédiaire.

TABLEAU II.

Valeur de la contribution $\Delta\varepsilon_{q}^{\neq}$ à la barrière de potentiel en unités-β (méthode de Hückel).

Positions.	Anthracène.	Dimethoxy-1.4-anthracène.	
$\alpha_{OO} = \alpha_C + \beta_{CC}$; $\beta_{OO} = \beta_{CC}$; $\beta_{C-OO} = 0.3\,\beta_{CC}$; $\alpha_{OCH_3} = \alpha_C + 1.4\,\beta_{CC}$.			
		$\beta_{C-OCH_3} = \beta_{CC}$.	$\beta_{C-OCH_3} = 1.4\,\beta_{CC}$.
1-4	—0,20	—0,26	—0,38
9-10	—0,22	—0,25	—0,32
5-8	—0,20	—0,20	—0,23
$\alpha_{OO} = \alpha_C + 1.4\,\beta_{CC}$; $\beta_{OO} = \beta_{CC}$; $\beta_{C-OO} = 0.3\,\beta_{CC}$; $\alpha_{OCH_3} = \alpha_C + 1.4\,\beta_{CC}$.			
		$\beta_{C-OCH_3} = \beta_{CC}$.	$\beta_{C-OCH_3} = 1.4\,\beta_{CC}$.
1-4	—0,36	—0,66	—0,99
9-10	—0,43	—0,63	—0,95
5-8	—0,36	—0,56	—0,91

Le tableau II contient les résultats de calculs effectués en admettant que, dans l'état de transition de ce complexe intermédiaire, la liaison délocalisée s'étend sur les atomes d'oxygène comme l'indique le schéma ci-dessous :



On voit qu'avec cette hypothèse l'énergie stabilisatrice apportée par l'extension de la liaison délocalisée dans le complexe intermédiaire favorise la position 1-4 dans le cas du dérivé méthoxylé alors qu'elle continue d'indiquer comme plus réactive la position méso chez l'anthracène. Le modèle ici proposé pour l'état de transition suffit donc pour rendre compte des faits expérimentaux.

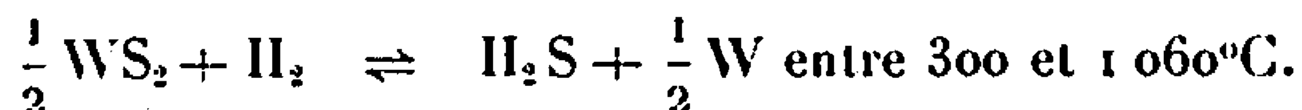
(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) C. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J. J. BASSELIER et N. K. CUONG, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031, *voir* aussi une observation analogue dans le cas du naphtalène; J. RIGAUDY, C. DELÉTANG et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1435.
(2) G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.
(3) R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3129.

(Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, Paris, 19e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de la sulfuration du tungstène pulvérulent par l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Colson** et **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

Les méthodes d'obtention des sulfures de tungstène sont nombreuses mais, paradoxalement leur préparation par action directe du gaz sulfhydrique sur le métal n'a fait l'objet que de fort peu de travaux. Dans un travail récent, L. Bartowska (1) a publié les données thermodynamiques relatives à l'équilibre du système



$$\frac{1}{2} WS_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2S + \frac{1}{2} W \text{ entre 300 et 1 060°C.}$$

Nous nous sommes proposé de déterminer les caractéristiques cinétiques de la transformation :



$$W_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow WS_{2(s)} + H_{2(g)}$$

qui se produit dans le domaine de température et de pression auquel nous nous sommes limités.

Nos techniques expérimentales sont celles que nous avons déjà décrites dans d'autres travaux [(2), (3)]. Toutefois, aux déterminations thermopondérales et aux observations au microscope optique et électronique classique, nous avons joint les informations données par le microscope électronique à balayage, type : « Stereoscan ». Tous les essais ont été effectués sur du tungstène pulvérulent « Fluka », de qualité « purum » (99,90 %) obtenu par réduction du trioxyde. Nous avons utilisé deux séries d'échantillons A et B formés par des grains de dimensions nettement différentes : 100 et 2 μ et triés pour que les écarts à la valeur moyenne soient peu importants. La faible valeur de la surface spécifique (0,14 m^2/g pour l'échantillon le plus fin), montre que la porosité est négligeable (4). D'ailleurs, le microscope électronique à balayage révèle que ces échantillons sont formés par un ensemble de petits monocristaux (*fig.* 1).

Le diagramme de rayon X du sulfure obtenu après réaction complète correspond exactement à celui qui a été publié par L. Bartowska (1) pour la forme basse température de WS_2 hexagonal type C 7, de nature feuilletée; malgré un fond continu important les raies caractéristiques sont nettement repérables. Si l'on procède à des prélèvements à des degrés d'avancement successifs on ne décèle le spectre de rayons X d'aucune phase intermédiaire. La transformation s'accompagne d'une forte augmentation de la surface spécifique qui passe de 0,14 à 8 m^2/g.

Les courbes de marche globale de la réaction en fonction du temps présentent la même allure avec l'un et l'autre des deux échantillons. On voit à titre d'exemple sur la figure 2 que les courbes enregistrées à

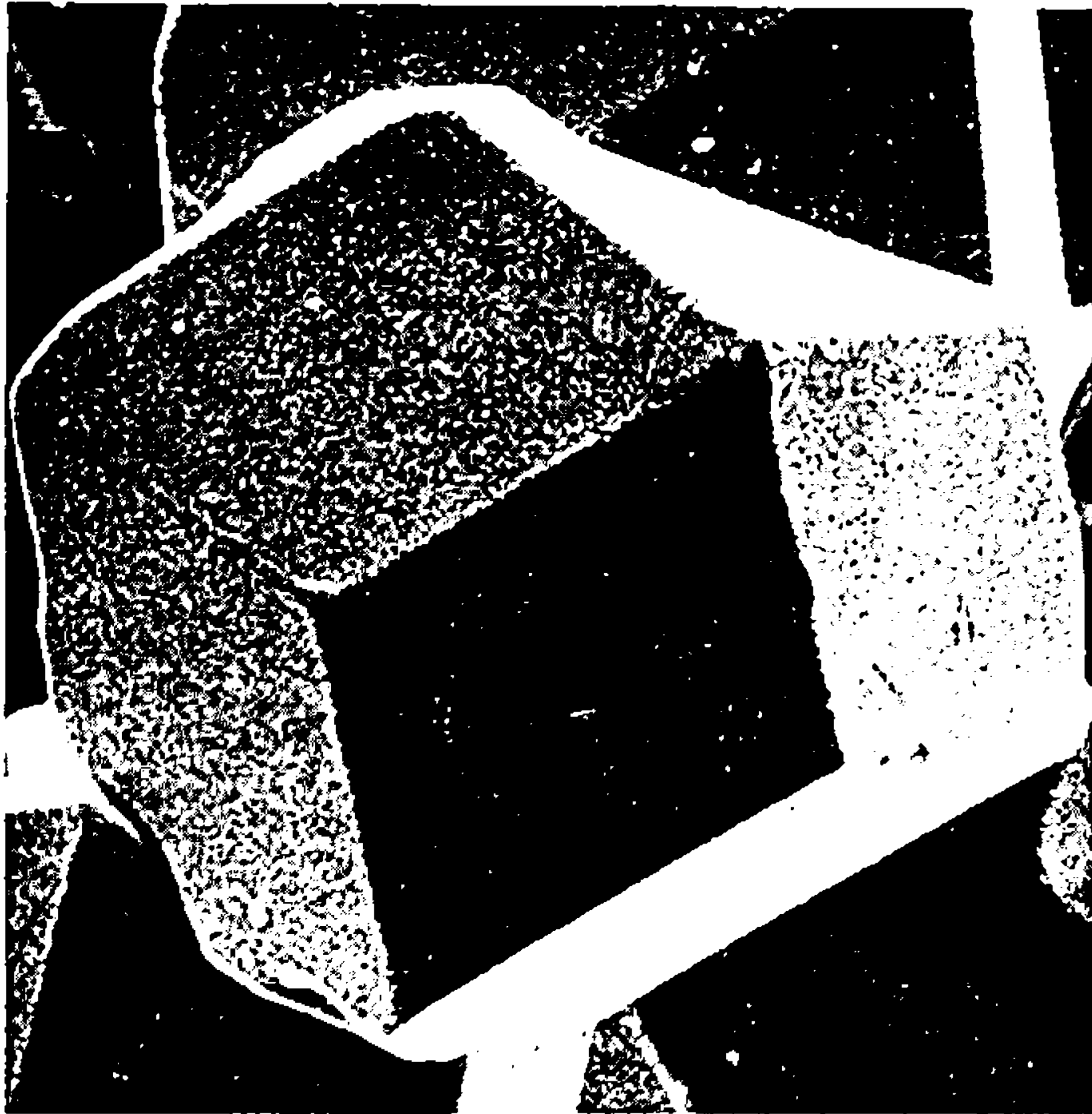




Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Grain de tungstène. (G × 200.)

Fig. 3. — Grain de tungstène partiellement sulfuré $x = 0,1$. (G × 200.)





Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Grain de tungstène partiellement sulfuré $x = 0,4$. (G × 200.)

Fig. 5. — Sulfure de tungstène. (G × 200.)

des températures comprises entre 350 et 505°C, ont une forme sigmoïde avec un point d'inflexion situé au degré d'avancement $x = 0,2$ environ quelle que soit la température. L'énergie d'activation déterminée à partir de ces courbes est 38 ± 2 kcal.mole^{-1}. Cette valeur est la même à tous les degrés d'avancement ce qui laisse penser que le processus régulateur reste bien le même pendant toute la durée de réaction.

En opérant à température constante sous différentes pressions de gaz sulfhydrique, on constate également que le point d'inflexion correspond toujours au degré d'avancement $x = 0,2$. La forme de la loi de vitesse en fonction de la pression qui peut se représenter par l'expression $v = f(x) P^{0,70}$ est identique à tous les degrés d'avancement. Cette expression correspond à la loi de Freundlich ([5]) donnant le taux de recouvrement du gaz adsorbé en fonction de la pression.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — La forme de la marche globale de la réaction est incompatible avec un processus de diffusion dans une couche protectrice bien que le coefficient d'expansion soit supérieur à l'unité

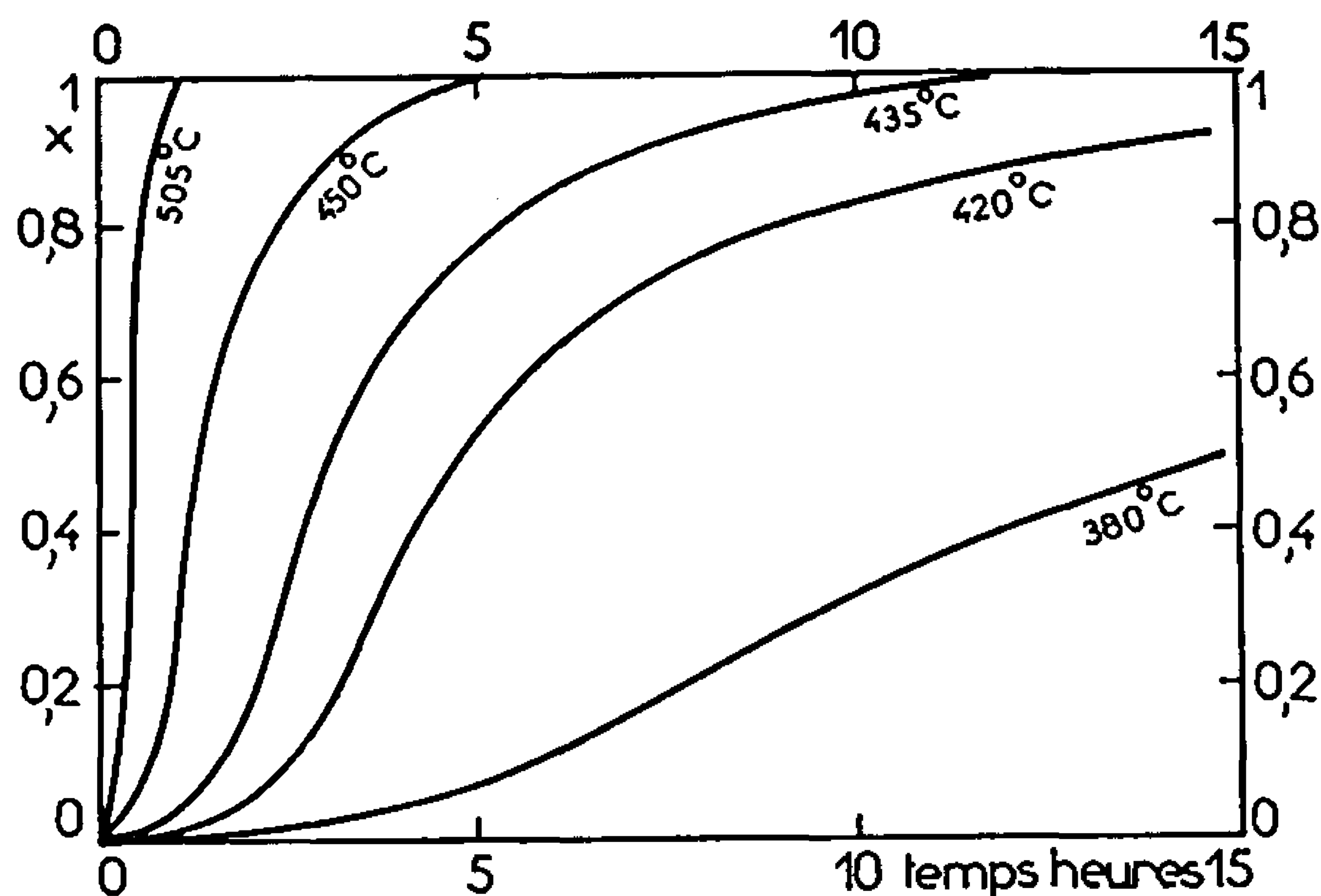


Fig. 2. — Sulfuration du tungstène B
sous une pression d'hydrogène sulfuré de 15 torr.

($\Delta = 3,44$). On peut donc supposer qu'elle traduit la croissance de germes apparaissant avec une vitesse relativement petite. Les clichés pris à différents degrés d'avancement à l'aide du microscope électronique à balayage permettent de se faire une idée plus précise du mode de développement de ces germes.

On remarque, sur la figure 3, qu'au degré d'avancement $x = 0,1$, la couche de sulfure, d'aspect poreux, présente un éclatement le long des arêtes du cristal initial. Le cliché de la figure 4 pris au degré d'avancement $x = 0,4$, fait apparaître des décollements beaucoup plus importants suivant les plans de moindre résistance du sulfure hexagonal dont les feuillets poussent perpendiculairement à la surface initiale. En fin de réaction $x = 1$, les branches qui restent attachées les unes aux autres approximativement au centre du cristal primitif sont nettement séparées [*fig.* 5]. L'absence de vide à la place du cristal originel est peu compatible avec l'hypothèse d'une diffusion rapide du métal vers l'extérieur. D'autre part, la forme de la loi de pression permet d'imaginer que le gaz sulfhydrique

ou ses constituants adsorbés diffusent superficiellement le long des feuillets. Le rôle de processus régulateur pourrait ainsi être joué par la réaction interfaciale assurant le passage dans le réseau du sulfure des atomes de soufre adsorbés après fixation des électrons fournis par le métal restant à transformer à l'origine des feuillets. L'augmentation de la surface spécifique est visiblement consécutive au décollement des feuillets. La forme des courbes de marche globale pourrait sans doute être interprétée approximativement à partir d'un modèle en appliquant la méthode de Mampel ([6]). On peut, en effet, attribuer la partie accélératoire entre l'origine de ces courbes et le point d'inflexion à l'augmentation du nombre de germes susceptibles de croître et considérer qu'au degré d'avancement 0,2 tous les sites de germination à la surface du cristal originel ont été pratiquement utilisés ou ingérés. La période décéléRatoire peut s'expliquer moins par le recouvrement des germes, en raison de l'aspect divergent des feuillets que par la diminution de surface du cristal originel. En fait, une équation de la forme

$$3\left(1-(1-x)^{\frac{1}{3}}\right)=kt \quad (^7)$$

exprimant que le métal restant est consommé avec une vitesse radiale constante en symétrie sphérique, traduit assez fidèlement la partie des courbes postérieure au point d'inflexion. Ceci est en bon accord avec l'hypothèse d'une attaque directe du métal à la base des cristaux de sulfure grâce à la réaction interfaciale ci-dessus envisagée et conditionnée par l'adsorption du gaz sulfhydrique.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

([1]) L. Bartowska, C. Cerny et A. Kochanovska, *Coll. Czeck. Chem.*, 31, 1966, p. 1439.
([2]) J.-C. Colson, *Thèse*, Dijon, 1966.
([3]) P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1957, p. 912.
([4]) L.-C. Dufour, *Thèse*, Dijon, 1965.
([5]) H. Freundlich, *Z. Physik. Chem.*, 57, 1906, p. 385.
([6]) K. L. Mampel, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43.
([7]) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1961, p. 576.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Les deux chlorures de dichlorodiaquodipyridine-1.6 iridium.* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Obtention de ces deux chlorures à partir de sels alcalins de *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3$: l'un par chauffage, puis traitement du produit brut par HCl; l'autre par irradiation.

Le complexe aquo *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3 . H_2O$ provient de la substitution par l'eau d'un chlore de l'ion *trans*-$IrPy_2Cl_4^-$, sous l'influence de la chaleur (1) ou de la lumière (2). En solution alcaline, à température ordinaire, il forme l'anion $IrPy_2OHCl_3^-$ (1).

Cet anion subit à son tour une nouvelle hydrolyse. Suivant qu'on opère par chauffage ou par irradiation, on aboutit à deux substances différentes. On s'attendait à ce qu'elles possèdent la formule $IrPy_2H_2O(OH)Cl_2$. En réalité, les produits bruts ont des structures plus compliquées, non encore déterminées. En effet, ils régénèrent tous deux une certaine proportion de complexe *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3$ sous l'influence de HCl. Il se forme également, dans chaque cas, un chlorure d'un des deux cations $IrPy_2(H_2O)_2Cl_2^+$. La purification de ces corps a été difficile.

De nouvelles complications apparaissent quand on fait réagir l'ammoniaque sur les deux chlorures. Il se forme bien un corps neutre dans chaque cas, mais les compositions de ces deux produits, d'ailleurs un peu différentes, ne correspondent pas exactement à celle de la formule attendue, $IrPy_2H_2O(OH)Cl_2$. Il y a notamment un défaut de chlore (moins de deux atomes de chlore par atome d'iridium). On peut supposer qu'il s'agit de substances polymères comportant des chlores en pont entre atomes d'iridium.

Chaque chlorure comporte, en plus des deux pyridines en *trans*, deux chlores en *cis* ou bien en *trans*. L'un de ces chlorures, provenant de l'hydrolyse thermique, est vraisemblablement identique à celui qui a été obtenu antérieurement par une voie totalement différente [action de HCl sur l'anion *trans*-$IrPy_2(C_2O_4)_2^-$ (3)].

On a déjà observé plusieurs fois que, dans des substitutions semblables de Cl par H_2O, il était possible d'obtenir un isomère ou un autre, à partir d'un seul complexe, suivant que la réaction était thermique ou photochimique; exemples : $IrPyCl_5^{2-} \rightarrow IrPyH_2OCl_4^-$ (4); *cis*-$IrPy_2Cl_4^- \rightarrow$ *cis*-$IrPy_2H_2OCl_3$ [(1), (5)].

1. *Hydrolyse thermique.* — Par chauffage au bain-marie bouillant d'une solution de 3 g de *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3 . H_2O$ dans 6 ml de soude N, additionnés de 18 ml d'eau, un précipité jaune orangé se forme peu à peu.

On recueille 2,9 g après 3 h. Ce produit brut est traité par 6 ml environ de HCl N. L'insoluble (0,75 g) est constitué par un mélange de complexe aquo initial et surtout d'un polymère insoluble, $(IrPy_2Cl_3)_n$. La solution est évaporée à sec à température ordinaire; le résidu d'évaporation est épuisé à la propanone (qui dissout un corps insoluble dans HCl). On redissout dans HCl 0,1 N, filtre, laisse évaporer partiellement à température ordinaire, centrifuge pour éliminer un nouvel insoluble, et poursuit la concentration très lente à petit volume. Rdt 1 g environ (30-35 %).

Cristaux jaune rosé; incomplètement soluble dans l'eau par suite d'une dissociation partielle, mais soluble dans HCl dilué et peu soluble dans HCl concentré; soluble dans l'éthanol, insoluble dans la propanone.

$[IrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$: calculé %, Ir 39,00; Cl 21,58; N 5,69; C 24,37; H 2,87; trouvé %, Ir 38,57; Cl 21,63; N 5,80; C 24,39; H 3,04.

Spectre visible (HCl 0,1 N) : épaulement vers 465 mμ (ε 8,5).

Spectre infrarouge (nujol) : ν(O—H) : vers 3 000-3 200 cm^{-1} (bande large).

Le corps neutre correspondant est obtenu par neutralisation à l'ammoniaque d'une solution du chlorure ci-dessus dans HCl 0,1 N; il précipite avec un rendement très élevé.

Microcristaux de couleur crème; insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans HCl (avec retour au chlorure).

Analyse : trouvé %, Ir 41,60; Cl 13,81-14,17-14,18-14,36; N 5,39-5,53; C 25,55-25,87; H 3,39-3,17. Calculé % pour $IrPy_2H_2O(OH)Cl_2.0,5H_2O$: Ir 41,30; Cl 15,24; N 6,02; C 25,81; H 3,03. Calculé % pour $IrPy_2H_2O(OH)Cl_{1,84}.0,5H_2O$: Ir 41,81; Cl 14,19; N 6,09; C 26,13; H 3,07.

Le chlorure ci-dessus et le corps neutre ont des propriétés analogues à celles qui sont indiquées pour les substances correspondantes déjà isolées ([3]) : les couleurs sont identiques, le chlorure est anhydre, le complexe neutre est insoluble dans l'ammoniaque.

2. *Hydrolyse photochimique.* — On irradie ([4]) pendant 18 à 20 h une solution de 2 g de $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$ dans 4 ml de soude N dilués par 16 ml d'eau. Le précipité orangé (1,82 g) est traité par HCl N; l'insoluble (0,55 g) est du complexe aquo $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$, souillé par un peu de polymère $(IrPy_2Cl_3)_n$. Ce complexe aquo n'existe pas à l'état libre dans le corps orangé ci-dessus, car celui-ci est totalement insoluble dans l'eau, contrairement à l'aquo; il est un peu soluble dans le méthanol bouillant. De plus, le même composé $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$ est isolé si l'on emploie HNO_3 N au lieu de HCl, ce qui semble indiquer que HCl n'introduit aucun des trois chlores de l'aquo. La formule exacte du corps orangé est encore inconnue. Le traitement ultérieur est analogue à celui de l'isomère, à la différence toutefois que la propanone dissout le chlorure et laisse une substance résineuse insoluble. Rdt 0,7 g environ (35 %).

Cristaux d'un jaune plus rosé que le premier chlorure, de solubilité semblable, sauf en ce qui concerne la propanone, dans laquelle il est un peu soluble.

$[IrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl.H_2O$: calculé %, Ir 37,63; Cl 20,82; N 5,48; C 23,51; H 3,16; trouvé %, Ir 37,80; Cl 21,07; N 5,34; C 23,23; H 3,26.

Spectre visible (HCl 0,1 N) : épaulement vers 470 mμ (ε 8,3).

Spectre infrarouge (nujol) : ν(O—H) vers 3 400 cm^{-1} et vers 3 000 cm^{-1} (bande large).

Le complexe neutre est obtenu par neutralisation exacte du chlorure par l'ammoniaque.

Microcristaux jaunes; peu soluble dans l'eau, soluble dans la soude, dans un excès d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique.

Analyse : trouvé %, Ir 39,90; Cl 13,02-12,81-12,85; N 6,02-5,90; C 24,71-24,97; H 3,67-3,45. Calculé % pour $IrPy_2H_2O(OH)Cl_2.2H_2O$: Ir 39,04; Cl 14,40; N 5,69; C 24,40; H 3,48. Calculé % pour $IrPy_2H_2O(OH)Cl_{1,75}.2H_2O$: Ir 39,75; Cl 12,83; N 5,79; C 24,84; H 3,54.

L'irradiation de $IrPy_2OHCl_3^-$, en présence d'un excès de soude, a conduit à un produit jaune verdâtre peu soluble, dont on n'a pas pu isoler de complexe défini. Le résultat est analogue si l'on irradie une solution alcaline de $IrPy_2Cl_4^-$.

L'irradiation des ions $IrPy_2OHCl_3^-$, dérivés des deux complexes aquo *cis*-$IrPy_2H_2OCl_3$, a donné des substances amorphes qu'on n'a pas réussi à purifier.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) M. Delépine, *Ann. Chim.*, [11], 4, 1935, p. 271; *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1373.
(2) M. Delépine, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468.
(3) M. Delépine, *Ann. Chim.*, [9], 19, 1923, p. 158.
(4) M. Delépine † et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 822.
(5) M. Delépine, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 27.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France*, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'union labile de l'oxygène au carbone en séries hétérocycliques pentagonales. Une photooxydation fugace, celle du pentaphénylpyrrole.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse***, **Guy Rio** et **André Ranjon**.

Le pentaphénylpyrrole, 1, forme, en éther, un photooxyde fugace, 2, dissociable à 50 % en 12 mn à —65°; ainsi, la réaction passe inaperçue par les voies opératoires ordinaires. Le photooxyde fixe les acides forts en donnant les sels hydroperoxydiques 6, hydrolysables en H_2O_2 et sels hydroxyliques, 7. Ceux-ci libèrent, par les bases, le monoanile du *cis*-dibenzoylstilbène, 8, régénérant les sels 7 par les acides. L'anile 8 se transpose par la chaleur en pentaphénylpyrrolinone-2, 9. En chloroforme, la photooxydation, par l'intermédiaire du même photooxyde, 2, donne le cétoamide 4 et l'époxydicétone 5. Il est conclu que les photooxydes *primaires* des hétérocyclopentadiènes ont tous la constitution épidioxydique normale.

Les oxydes résultant de la photooxydation de la lophine, 20, et du tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole, 15, relèvent de la forme hydroperoxydique, 22 et 17 [([1]), ([2]), ([3])], et non pas de la forme épidioxydique ordinaire, 21 et 16 ([4]), des photooxydes.

Le fait soulevait un problème relatif au mécanisme de la photooxydation. Il pouvait résulter d'une isomérisation du produit primaire, de constitution normale, 21 ou 16, par migration du proton à l'azote. Mais, comme nous l'avions fait observer ([3]), il pouvait aussi provenir d'une addition pontale directe de l'oxygène entre le carbone 2 et l'hydrogène en 1, selon un type exceptionnel de photooxydation. Pour résoudre ce point de doctrine, il suffisait de mettre hors de cause l'hydrogène mobile en le remplaçant par un substituant. Notre première série d'essais porte sur le pentaphénylpyrrole, 1.

a. Irradiation en éther. — Quand on irradie une solution éthérée de ce corps, dans nos conditions usuelles, avec un sensibilisateur, l'hétérocoerdianthrone ([3]), on retrouve le corps sensiblement inaltéré. Il en est de même si l'on opère à basse température (— 65°). On a ainsi l'impression que rien ne s'est passé et que, par conséquent, le pentaphénylpyrrole n'est pas photooxydable.

Mais si, dès la fin de l'irradiation à froid, avant tout réchauffement, on verse un iodure en solution acide refroidie, on constate un pouvoir oxydant correspondant à 85 % d'un atome d'oxygène actif. De plus, la liqueur issue de la réduction contient, à côté de 10 % de corps initial régénéré, 67 % d'un monooxyde, la pentaphénylpyrrolinone-2, 9. Un photooxyde s'est donc incontestablement formé, et il ne peut avoir que

* Membre de l'Académie.

la constitution normale, 2, avec les deux oxygènes liés aux carbones 2 et 5. Par ailleurs, ce photooxyde est trop peu stable pour subsister pendant la durée de son extraction, quelles que soient les précautions. Des mesures par le pouvoir oxydant, effectuées à — 65°, ont montré que la dissociation atteint 50 % en une dizaine de minutes.

Des résultats analogues ont été obtenus, à température ordinaire, avec d'autres solvants (méthylal, CS_2, C_6H_6, pyridine, propanone); on a retrouvé le pentaphénylpyrrole pratiquement inaltéré. La détection du pouvoir oxydant a été faite dans le cas du sulfure de carbone et de la propanone; elle a été positive.

Une autre manière de prouver l'existence de ce photooxyde fugace consiste à introduire dans la liqueur, dès la fin de l'irradiation à — 65°, un acide fort (acide *p*-toluènesulfonique) en solution refroidie à la même température. Il se produit instantanément un trouble, puis de petits cristaux d'un sel jaune se séparent.

Un sel jaune se forme également si l'on pratique l'irradiation, à température ordinaire, en présence d'acide; la salification étant instantanée, la fugacité n'est plus une gêne, puisque le photooxyde est bloqué dès sa formation.

La composition du sel est variable, suivant qu'il a libéré plus ou moins d'eau oxygénée par une hydrolyse due à l'humidité, malaisément évitable. Cette action de l'humidité ressort de la triple expérience qui suit.

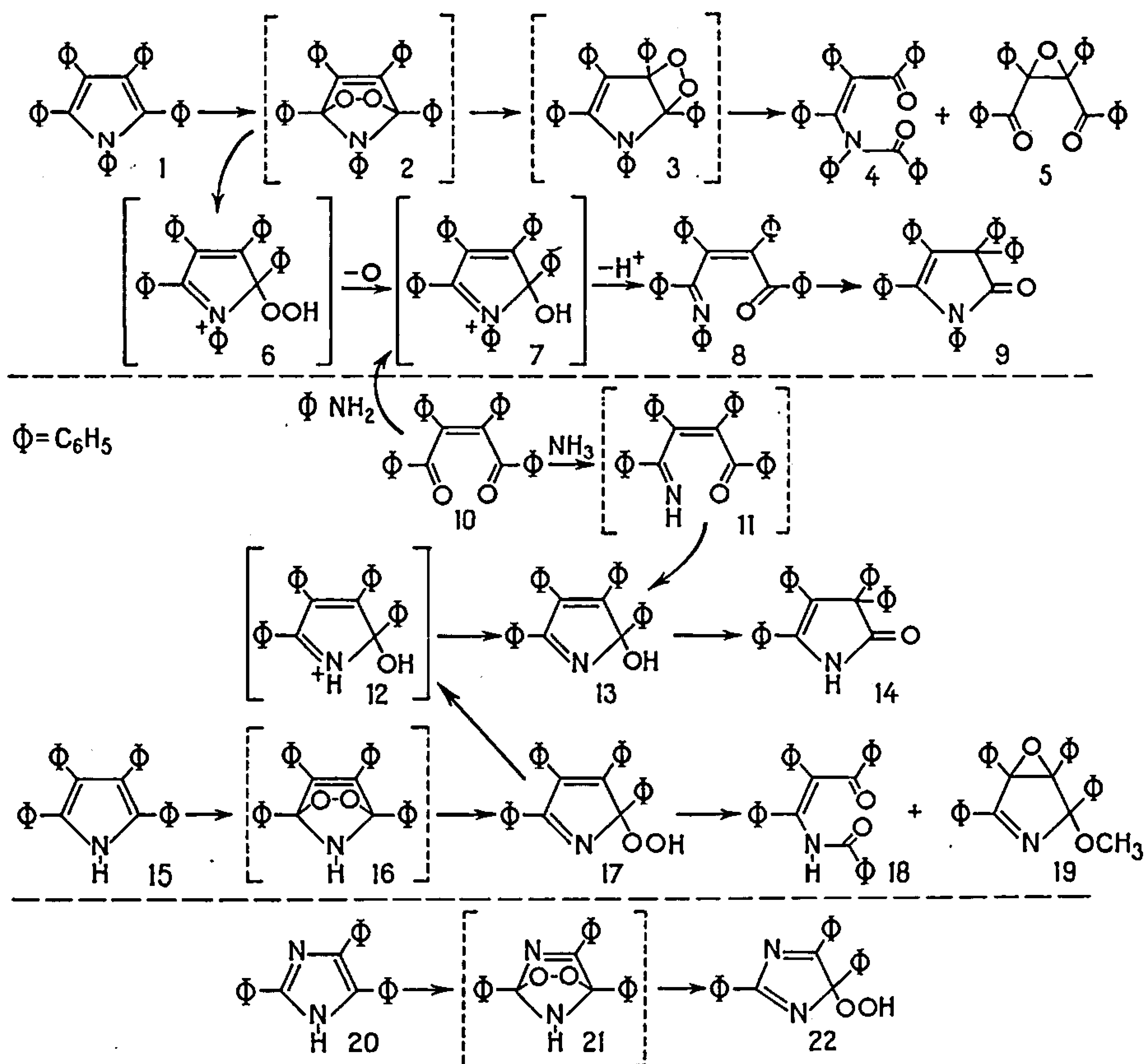
1° Le sel étant préparé à température ordinaire, l'éther filtré n'en retient plus que des traces, mais a gardé tout le pouvoir oxydant (95 %). La présence de l'eau oxygénée s'y manifeste par l'épreuve de la coloration bleue par l'acide chromique.

2° Le sel étant préparé à — 65°, et le tout abandonné tel quel à un lent réchauffement, il se produit une lente modification du faciès cristallin. Le pouvoir oxydant se retrouve alors en totalité dans le liquide, comme ci-dessus.

3° Mais si, dès la précipitation à froid, la filtration est faite très rapidement, la liqueur ne retient plus qu'une faible portion du pouvoir oxydant (5 à 20 %), alors que les cristaux en gardent la majeure partie (50 à 55 %). Conservés à l'abri de l'humidité, ces derniers conservent longtemps leur pouvoir oxydant (55 % après un an).

Ces trois essais tendent à prouver que la composition primitive du sel répond à l'addition au pentaphénylpyrrole d'une molécule d'oxygène et d'un équivalent d'acide, sous la forme $ROOH^+X^-$, ce qui en fait le sel d'un cation hydroperoxydique 6, sans que soit strictement exclue la forme ROH^+XO^-, ou persel du cation hydroxylé ROH^+. Une telle composition explique bien l'extrême facilité de l'émission de H_2O_2 par hydrolyse.

Constitution du cation ROH⁺. — Les réactifs alcalins transforment les sels en un corps neutre, le monoanile du *cis*-dibenzoylstilbène, 8, qui régénère les sels initiaux par les acides forts. La constitution de ce monoanile ressort de son obtention, sous forme salifiée, 7, par réaction du chlorure d'anilinium sur le *cis*-dibenzoylstilbène, 10. Cette réaction est analogue à celle par laquelle nous avions obtenu l'hydroxy-2 tétraphényl *H*-2 pyrrole, 13,



avec l'ammoniac ([3]). La seule différence réside en la possibilité, pour la monoimine, 11, l'intermédiaire probable, de se cycliser avec migration du proton de l'azote à l'oxygène, alors que le monoanile ne le peut qu'en empruntant à l'extérieur un proton.

Le monoanile 8 passe, par simple ébullition dans l'éthanol, à une structure isomère plus stable, et n'autorisant plus le retour au cation 7, qui est celle de la pentaphénylpyrrolinone-2, 9, résultant d'une transposition de type benzilique. La substance avait été obtenue par chauffage du *cis*-dibenzoyl-stilbène, 10, avec l'aniline ([5]); elle se forme même à température ordinaire.

Cette réaction est semblable à la transposition de l'hydroxy-2 tétraphényl *H*-2 pyrrole, 13, en tétraphényl-3.3.4.5 pyrrolinone-2, 14 ([3]).

Tous ces faits s'accordent à conférer au cation ROH^+ la constitution 7, ou hydroxy-2 pentaphényl *H*-2 pyrrolium.

Plusieurs sels ont été préparés : en plus du *p*-toluènesulfonate, les chlorure, iodure et perchlorate.

b. Irradiation en chloroforme. — Pour le chloroforme, les faits se présentent différemment de ceux qui sont indiqués ci-dessus pour l'éther, aussi bien avec le bleu de méthylène qu'avec l'hétérocoerdianthrone.

En opérant à température ordinaire, tout comme à — 65°, la totalité du pentaphénylpyrrole réagit en moins de 10 mn, sans formation appréciable de peroxyde, pour donner deux corps de structures ouvertes, l'époxyde du *cis*-dibenzoylstilbène, 5 (60 %), et le cétoamide 4, ou β-(N-phénylbenzamido) α-phénylchalcone (12 %). Le premier, 5, résulte d'une hydrolyse éliminant de l'aniline et requiert donc l'intervention de l'humidité. Quant au second, 4, il semble provenir d'une scission, classique, du peroxyde 3, dérivant par isomérisation du photooxyde normal, 2.

Ce comportement du chloroforme implique également le passage par l'épidioxyde, 2. La preuve en est que si l'on opère en présence d'un acide, on forme le même sel que dans les autres cas.

C'est donc après le stade photooxyde que se situe toujours l'orientation du processus, soit vers le pentaphénylpyrrole (éther et analogues), soit vers les substances 4 et 5 ($CHCl_3$).

Il est à remarquer que ces dernières, 4 et 5, correspondent à celles, 18 et 19, que donnait la photooxydation en méthanol du tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole, 15 ([6]), à cette différence près, pour l'époxyde 19, que l'azote n'a pas été éliminé (à l'état de NH_3) par hydrolyse, alors qu'il l'est (sous forme d'aniline) dans le cas présent. Or, Rio, Ranjon et Pouchot ([7]) ont montré que c'est l'hydroperoxyde tétraphénylé, 17, qui est à l'origine des deux substances 18 et 19, exactement comme nous le retrouvons en série pentaphénylée. Dans cette dernière, d'ailleurs, le méthanol a également une action semblable à celle du chloroforme, puisqu'il donne finalement 4 et 5.

Quant à la cause de ces particularités, elle doit tenir à la polarité des solvants, $CHCl_3$ ou CH_3OH, et à leur capacité de former des liaisons hydrogène, favorisant la scission hétérolytique d'une seule des deux liaisons C—O de l'épidioxyde 2; les autres solvants utilisés, nettement moins polaires, et aprotiques, favoriseraient la scission homolytique des deux liaisons C—O, avec expulsion d'oxygène libre.

Tous ces faits tendent à pouver que le photooxyde du pentaphénylpyrrole a la constitution normale d'un épidioxyde, 2, et qu'il doit en être de même dans tous les autres cas de pyrroles et de cycles pentaatomiques semblables. Nous venons d'ailleurs de le montrer pour des dérivés du

furanne (8). En particulier, le photooxyde *primaire* du tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole a cette même forme, 16, et l'hydroperoxyde stable qu'on isole, 17, n'en est qu'un produit de transformation.

Données expérimentales. — La technique de photooxydation est celle qui a été utilisée pour les polyphénylfurannes (8); concentration : 1 °/₀₀. Les solutions sont évaporées à température ordinaire.

Photooxydation en chloroforme. — A température ordinaire, elle dure 10 à 12 mn pour 0,8 g de pentaphénylpyrrole. Après évaporation, une chromatographie sur gel de silice permet de séparer 0,44 g (60 %) d'époxyde du *cis*-dibenzoylstilbène, 5, F_{inst} 172-173° [F 172-173° (6)], et 0,105 g (12 %) de cétoamide 4.

β-(N-phénylbenzamido) α-phénylchalcone, $C_{34}H_{25}NO_2$, 4. — F_{inst} 225-226° (benzène-éthanol 1 : 1). Analyse : calculé %, C 85,15; H 5,25; N 2,92; trouvé %, C 85,18; H 5,22; N 3,12. Spectre ultraviolet (éthanol 95 %) : λ_{max} 235 (ε 30 000) et 255 mμ (ε 25 000), épaulement vers 285 mμ (ε 17 000). Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1660 cm⁻¹ (large).

Photooxydation en éther. — A température ordinaire, pour 50 mg de pentaphénylpyrrole, l'hétérocoerdianthrone [(5), (8)] est transformée en 15 mn; on retrouve 49 mg de 1.

— A —65°, la photooxydation dure 3 à 4 mn. La réduction est effectuée, immédiatement après irradiation, par addition d'une solution, à —65°, de NH_4I dans CH_3OH contenant CH_3CO_2H. L'iode libéré est dosé par $Na_2S_2O_3$ 0,05 N (Rdt en photooxyde : 85 %). Dans la solution conservée à —65° : Rdt 43 % après 12 mn, 25 % après 20 mn, 8 % après 30 mn.

Au départ de 0,45 g de 1, on isole, par chromatographie sur alumine, 45 mg (10 %) de 1 et 0,31 g (67 %) de lactame 9, F_{inst} 158-159° [solvaté à C_2H_5OH; F_{inst} 158-159° (5)].

— A —65°, l'addition d'acide *p*-toluènesulfonique à la solution irradiée (22 mg pour 50 mg de 1) détermine la précipitation du sel de 6. Après filtration rapide sur filtre refroidi. la solution éthérée contient 5 à 20 % du peroxyde attendu, et le sel précipité 50 à 55 %, Le sel, maintenu pendant un an à l'abri de l'humidité, a retenu une teneur en peroxyde de 55 %.

Sels d'hydroxy-2 pentaphényl 1H-2 *pyrrolium*, 7. — *a. p*-Toluènesulfonate, $C_{41}H_{33}NO_4S$. — Une solution éthérée de 0,25 g de 1, contenant 2,5 mg d'hétérocoerdianthrone et 0,11 g d'acide *p*-toluènesulfonique, à température ordinaire, irradiée pendant 4 mn, donne 0,31 g de sel (90 %). Purification par dissolution à température ordinaire dans CH_3CO_2H et addition d'éther; F_{inst} 230-232° (déc.). Analyse : calculé %, C 77,40; H 5,23; N 2,20; S 5,04; trouvé %, C 76,97; H 5,52; N 2,17; S 4,99. Spectre ultraviolet (CH_3CO_2H) : λ_{max} 325 (ε 9 500), épaulement vers 390 mμ (ε 8 200).

Le *p*-toluènesulfonate est dissocié rapidement à 165°; on isole le lactame 9.

Chlorure, $C_{34}H_{26}ClNO$, F_{inst} 212-214° (déc.) (même technique).

Perchlorate, $C_{34}H_{26}ClNO_5$. — A 125 mg de *p*-toluènesulfonate, dissous dans CH_3CO_2H à température ordinaire, on ajoute 0,3 cm³ de CH_3CO_2H à 10 % de $HClO_4$; prismes jaunes, Rdt 90 %, F_{inst} 270-272° (déc.). Analyse : calculé %, C 72,40; H 4,64; N 2,48; Cl 6,28; trouvé %, C 72,21, H 4,28, N 2,23, Cl 6,25.

Iodure, $C_{34}H_{26}INO$: par la technique précédente, 100 mg de *p*-toluènesulfonate donnent 75 mg d'iodure; prismes orangé rouge, F_{inst} 246-248° (déc). Analyse : calculé %, C 69,04; H 4,43; N 2,36; I 21,45; trouvé %, C 68,20-68,09; H 4,54-4,47; N 1,83-2,08; I 21,49-21,24.

b. On chauffe à l'ébullition, pendant 10-15 mn, une solution de 100 mg de *cis*-dibenzoylstilbène, 10, et 40 mg de chlorure d'anilinium dans 2 cm³ d'acide acétique; Rdt 50 % en chlorure par addition d'éther.

Monoanile du cis-*dibenzoylstilbène*, $C_{34}H_{25}NO$, 8. — On agite 0,3 g de *p*-toluènesulfonate avec de l'éther et une solution aqueuse de $NaHCO_3$. Après évaporation à température ordinaire et lavages (pentane-éther), on isole 0,183 g (83 %) de 8. Purification par dissolution dans le benzène à température ordinaire et addition de pentane. Aiguilles jaune pâle, F_{inst} 189-190°. Analyse : calculé %, C 88,03; H 5,44; N 3,02; trouvé %, C 88,13;

H 5,47; N 3,05. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1660 cm^{-1}. Spectre ultraviolet (éther) : épaulements vers 245 (ε 31000), 280 (ε 17 000) et 315 mμ (ε 10 000).

L'isomérisation en lactame 9 se produit lentement en solution à température ordinaire, rapidement en solution éthanolique bouillante.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

[1] J. Sonnenberg et D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5685.

[2] E. H. White et M. J. C. Harding, *Ibid*, p. 5687; *Photochem. Photobiol.*, 4, 1965, p. 1129.

[3] Ch. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3133.

[4] Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Martel, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 970; Ch. Dufraisse et J. Martel, *Ibid.*, 244, 1957, p. 3106; 245, 1957, p. 457.

[5] J. Rigaudy et Mme J. Baranne-Lafont, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1375; Mme J. Baranne-Lafont, *Thèse*, Paris, 1967.

[6] H. H. Wasserman et A. Liberles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2086; A. Liberles, *Thèse*, Université Yale, 1960.

[7] G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 634; O. Pouchot, *Thèse*, Paris, 1967.

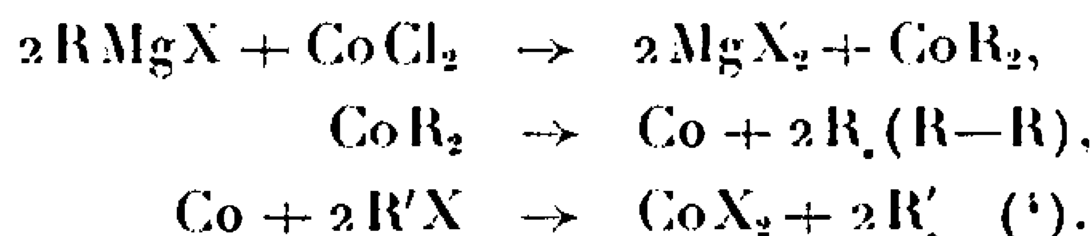
[8] Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 516.

(*Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence des solvants, des sels métalliques et des halogénures organiques utilisés dans les réactions de dimérisation obtenues à partir des réactifs de Grignard.* Note (*) de MM. **Robert Pallaud** et **Jean-Marie Pleau**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'action de différents halogénures métalliques anhydres, utilisés comme amorceurs de réactions de dimérisation par voies radicalaires, sur des organomagnésiens, en solution dans plusieurs solvants, en présence de différents halogénures organiques.

Nous avons précédemment montré qu'il était possible de préparer des composés dimères tels que : carbures aromatiques, terpéniques ([1]), glycols aromatiques ([2]), éthers de diphénols ([3]), de dithiols par l'intermédiaire de radicaux libres obtenus, par l'addition d'une très faible proportion d'halogénures métalliques, servant d'amorceurs, dans un magnésien ou un lithien. Cette opération préliminaire s'effectue sans difficulté en ajoutant l'halogénure métallique (0,0125 mole) préalablement desséché à une solution éthérée, d'un magnésien aliphatique ou arylique ou terpénique (0,17 mole). En adoptant un mécanisme réactionnel radicalaire et en invoquant la formation transitoire d'un composé organique du cobalt instable, on peut écrire



$$2\,RMgX + CoCl_2 \rightarrow 2\,MgX_2 + CoR_2,$$
$$CoR_2 \rightarrow Co + 2\,R^{\bullet}\,(R-R),$$
$$Co + 2\,R'X \rightarrow CoX_2 + 2\,R'^{\bullet} \quad ([4]).$$

Afin d'étudier les facteurs qui influent sur cette réaction nous avons entrepris une étude, pour déterminer le rôle des solvants, des composés métalliques utilisés comme amorceurs et des halogénures organiques.

Influence des solvants. — Nous avons choisi trois solvants : d'une part, le benzène (solvant non polaire; constante diélectrique : 2,28); d'autre part, le tétrahydrofurane (moment dipolaire : 1,71) et l'éther (moment dipolaire : 1,15; constante diélectrique : 4,33). Ces deux derniers solvants, par suite de leurs structures présentent les caractères de bases de Lewis. Les résultats sont groupés dans les deux tableaux ci-dessous.

Tableau I.

Amorceur : Chlorure de cobalt anhydre.

Organomagnésiens.	Dimères.	Benzène (%).	Éther (%).	Tétrahydrofurane (%).
Bromure de phénylmagnésium	Diphényle	90	72	62
Bromure de cyclohexylmagnésium	Dicyclohexyle	62	50	46
Bromure de phénoxybutyl-4 magnésium	Diphénoxy-octanediol-1.8	58	35	30
Bromure de butylmagnésium	Octane	35	30	26

TABLEAU II.

Amorceur : Tétrachlorure de titane.

Organomagnésiens.	Dimères.	Benzène (%).	Éther (%).	Tétra-hydro-furane (%).
Bromure de phénylmagnésium	Diphényle	60	33	30
Bromure de cyclohexylmagnésium	Dicyclohexyle	53	35	26
Bromure de phénoxybutyl-4 magnésium	Diphénoxy-octanediol-1.8	45	28	25
Bromure de butylmagnésium	Octane	20	7	5

L'examen de ces résultats indique que les rendements les meilleurs sont observés lorsqu'on utilise le benzène comme solvant, quel que soit l'amorceur (chlorure de cobalt, tétrachlorure de titane). On obtient des résultats identiques si l'on remplace ces deux composés minéraux par d'autres sels métalliques tels que : chlorure ferrique, chlorure de nickel, oxychlorure de vanadium, cyanure d'argent, etc.

En outre, les rendements sont d'autant plus élevés que le moment dipolaire est plus faible. Dans le cas particulier du benzène, on peut invoquer un effet cage important, facilitant la réaction de dimérisation. Cet effet a déjà été mis en évidence, dans les réactions radicalaires engendrées par thermolyse ou photolyse ([5]).

Les rendements obtenus avec les composés aromatiques sont très supérieurs à ceux des composés aliphatiques. En effet, dans les réactions radicalaires il existe deux possibilités : la réaction de dimérisation, qui résulte de la combinaison de deux radicaux libres, avec formation d'une liaison covalente ou bien une réaction de disproportion donnant naissance à un dérivé saturé et à un dérivé insaturé correspondant.

La première réaction est caractéristique des radicaux libres aromatiques, plus stables et moins réactifs. Ces derniers, étant enveloppés par le solvant, ne peuvent pas diffuser facilement et donnent préférentiellement la réaction de dimérisation. Ce qui explique les rendements élevés en dimères aromatiques ([5]).

INFLUENCE DE L'AMORCEUR. — L'équation chimique précédente montre que ce sont les produits de réduction des sels métalliques, qui agissent comme agents propagateurs. Nous avons employé les sels métalliques suivants : chlorure de cobalt, tétrachlorure de titane, oxychlorure de vanadium. Les résultats sont groupés dans les tableaux III et IV.

L'examen de ces résultats nous montre que les composés organiques formés sont identiques, quel que soit l'amorceur, mais les rendements sont différents et dépendent de la nature des sels métalliques utilisés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le chlorure de cobalt. Ce dernier semble être réduit à l'état de cobalt métallique très actif. Des propriétés analogues ont été signalées dans un Mémoire sur les réactions de réduction des sels de fer par les magnésiens ([6]).

TABLEAU III.

Solvant : Benzène.

Réactifs de Grignard.	Dimères.	Chlorure de cobalt (%).	Tétra-chlorure de titane (%).	Oxy-chlorure de vanadium (%).
Bromure de phénylmagnésium...........	Diphényle	90	60	73
Bromure de cyclohexylmagnésium........	Dicyclohexyle	66	35	60
Bromure de phénoxybutyl-4 magnésium...	Diphénoxy-octanediol-1.8	58	45	60
Bromure de menthylmagnésium..........	Dimenthyle	51	40	46
Bromure de butylmagnésium............	Octane	35	25	30

TABLEAU IV.

Solvant : Éther.

Réactifs de Grignard.	Dimères.	Chlorure de cobalt (%).	Tétra-chlorure de titane (%).	Oxy-chlorure de vanadium (%).
Bromure de phénylmagnésium...........	Diphényle	72	53	60
Bromure de cyclohexylmagnésium........	Dicyclohexyle	50	35	45
Bromure de phénoxybutyl-4 magnésium...	Diphénoxy-octanediol-1.8	35	28	30
Bromure de menthylmagnésium..........	Dimenthyle	45	25	30
Bromure de butylmagnésium............	Octane	30	7	11

Pour d'antres sels métalliques, la réduction est moins accentuée, c'est ainsi que le nitrate d'nranyle est réduit en oxyde d'uranium UO_3.

INFLUENCE DU DÉRIVÉ HALOGÉNÉ ORGANIQUE. — Les dérivés halogénés organiques sont utilisés comme agents oxydants, conformément au mécanisme réactionnel indiqué précédemment. Nous avons utilisé les composés suivants : Bromoforme, phénylchloroforme, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, bromure d'éthyle. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU V.

Amorceur : Chlorure de cobalt anhydre.
Solvant : Éther.

Organomagnésiens.	Dimères.	Bromo-forme (%).	Phényl-chloro-forme (%).	Chlorure de méthy-lène (%).	Tétra-chlorure de carbone (%).	Trichlor-éthylène (%).	Bromure d'éthyle (%).
Bromure de phényl-magnésium......	Diphényle	68	83	43	46	43	72
Bromure de cyclo-hexylmagnésium.	Dicyclohexyle	62,5	52	37	56	46	41

Les dimères formés sont identiques, mais les rendements sont différents, suivant la nature des dérivés halogénés ajoutés.

Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec le phénylchloroforme et le bromoforme.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) R. PALLAUD et J.-P. MORIZUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.
(2) R. PALLAUD et J.-F. TREPS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1187.
(3) R. PALLAUD et B. SALIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 139.
(4) WALLING, *Free radicals in solution*, 1957, p. 589.
(5) RABINOWITCH, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1504.
(6) G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 771-1131.

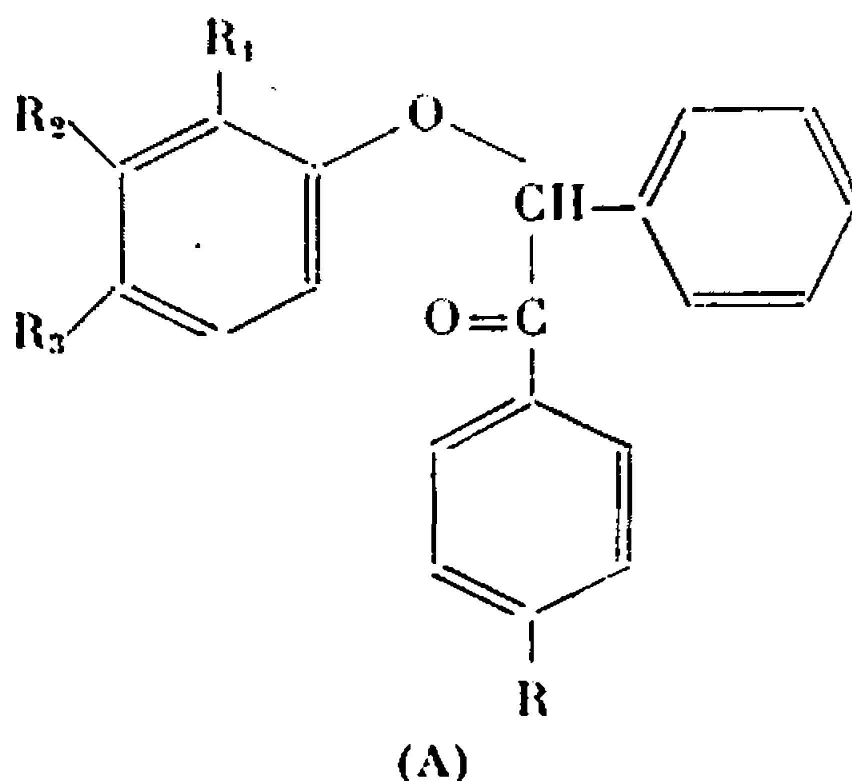
(*École Nationale supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de diaryl-2.3 benzo (b) furannes substitués.* Note (*) de MM. **Claude Perrot** et **Ernest Cerutti**, présentée par M. Georges Champetier.

La cyclodéshydratation d'α-aryloxy méthyl-4 ou méthoxy-4 désoxybenzoïnes par l'acide polyphosphorique conduit dans certains cas aux phényl-2 aryl-3 benzo (*b*) furannes attendus, mais on obtient le plus souvent leurs isomères de position, à savoir les aryl-2 phényl-3 benzo (*b*) furannes correspondants.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que la cyclodéshydratation d'α-aryloxydésoxybenzoïnes dans l'acide polyphosphorique donne bien les disphényl-2.3 benzo (*b*) furannes attendus. Nous avons cherché à appliquer cette méthode à la préparation de phényl-2 aryl-3 benzo (*b*) furannes. Les diverses synthèses connues de diaryl-2.3 benzo (*b*) furannes conduisent le plus souvent à des composés renfermant deux groupements aryles identiques. La littérature ne mentionne qu'un seul benzo (*b*) furanne de ce type possédant en -2 et -3 deux substituants aryles différents : le phényl-2 *p*-anisyl-3 méthoxy-6 benzo (*b*) furanne préparé par B. R. Brown et G. A. Sommerfield ([2]).

Par condensation des dérivés α-bromés des méthyl-4 et méthoxy-4 désoxybenzoïnes avec divers phénols, selon la méthode de G. Richard ([3]), nous avons obtenu une série d'α-aryloxydésoxybenzoïnes substituées (A) non encore signalées dans la littérature.



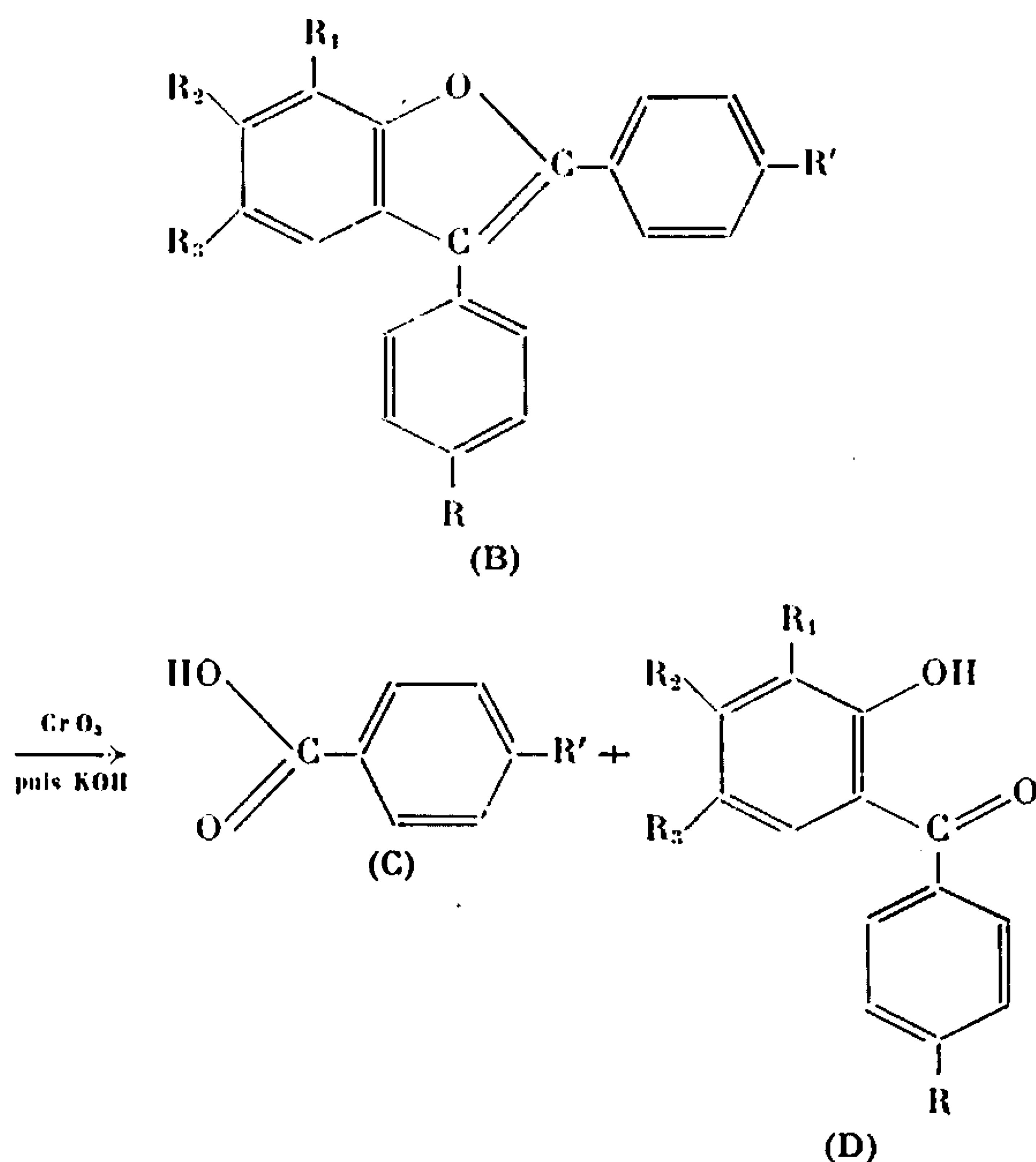
(A)

Ces α-aryloxydésoxybenzoïnes (A), traitées à 100° par 15 à 20 fois leur poids d'acide polyphosphorique, se cyclisent avec perte d'une molécule d'eau, pour donner des diaryl-2.3 benzo (*b*) furannes substitués (B) dans lesquels on devrait avoir R' = H et R = CH_3 ou OCH_3 selon la nature du groupement situé en 4 sur l'α-aryloxydésoxybenzoïne de départ.

Pour préciser la structure des produits (B) nous les avons soumis à une dégradation oxydante par action de l'anhydride chromique en milieu

	R = CH_3.			R = OCH_3.		
	A.	F_{inst} (°C).	Rdt (%).	A.	F_{inst} (°C).	Rdt (%).
$R_1 = R_2 = R_3 = H$	A_1	100	90	A'_1	101,5	85
$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$	A_2	83	85	A'_2	75	80
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$	A_3	105	85	A'_3	108	85
$R_3 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$	A_4	88	50	A'_4	81	50
$R_2 = H$, $R_1 = R_3 = CH_3$	A_5	84	60	A'_5	65	50
$R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$	A_6	91	80	A'_6	86	80
$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OCH_3$ ...	A_7	71	55	A'_7	94	90
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$ ...	A_8	89	65	A'_8	58	65

acétique. Après saponification on isole un acide (C) et une hydroxy-2 benzophénone substituée (D).



Ainsi B_7, produit de la cyclodéshydratation de A_7, donne de l'acide benzoïque (R' = H) et l'hydroxy-2 méthoxy-4 méthyl-4' benzophénone F 98°. De même B'_7 conduit à l'acide benzoïque et à l'hydroxy-2 diméthoxy-4.4' benzophénone F 115°. Des résultats analogues ont été obtenus avec B_4 et B'_4 qui se dégradent tous deux en acide benzoïque et respectivement en hydroxy-2 triméthyl-3.4.4' benzophénone F 84° et en hydroxy-2 diméthyl-3.4 méthoxy-4' benzophénone F 85°. Ces résultats nous permettent donc de dire que les composés B_7, B'_7, B_4 et B'_4 sont bien les phényl-2 aryl-3 benzo (*b*) furannes substitués attendus.

Dans tous les autres cas étudiés, la nature des produits de dégradation montre que, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, il ne faut pas attribuer au composé cyclisé (B) la structure d'un phényl-2 aryl-3 benzo (*b*) furanne. En effet l'acide (C) isolé est alors, soit de l'acide *p*-toluique (R' = CH_3), soit de l'acide *p*-anisique (R' = OCH_3). Dès lors il faut s'attendre à ce que deux composés (B) et (B') possédant les mêmes substituants R_1, R_2 et R_3, donnent la même hydroxy-2 benzophénone (D) non substituée en 4' (R = H). C'est en effet ce que montre l'expérience et les hydroxy-2 benzophénones ainsi obtenues sont bien identiques à celles provenant de la dégradation des diphényl-2.3 benzo (*b*) furannes substitués étudiés précédemment [1].

	Produit cyclisé (B). F (°C).	Produit cyclisé (B). Rdt (%).	Acide (C) R'.	Benzophénone (D).		F_{inst} (°C).
B_1.....	96	35	CH_3	hydroxy-2 benzophénone		38
B'_1.....	98	45	OCH_3			
B_2.....	105	50	CH_3	hydroxy-2 méthyl-4	benzophénone	60
B'_2.....	([a])	–	OCH_3			
B_3.....	111	70	CH_3	hydroxy-2 méthyl-5	»	81
B'_3.....	113,5	70	OCH_3			
B_5.....	104	55	CH_3	hydroxy-2 diméthyl-3.5	»	([b])
B'_5.....	101	55	OCH_3			
B_6.....	138	30	CH_3	hydroxy-2 diméthyl-4.5 ([c])	»	108
B'_6.....	91	60	OCH_3			
B_8.....	100	65	CH_3	hydroxy-2 méthoxy-5	»	81
B'_8.....	106	65	OCH_3			

([a]) Le composé B'_2 n'a pas pu être isolé à l'état solide. L'huile brute semble toutefois essentiellement constituée de *p*-anisyl-2 phényl-3 méthyl-6 benzo (*b*) furanne, car elle donne par dégradation oxydante, l'acide *p*-anisique et l'hydroxy-2 méthyl-4 benzophénone avec de bons rendements.

([b]) L'hydroxy-2 diméthyl-3.5 benzophénone, non encore signalée dans la littérature, n'a pas été obtenue à l'état solide. Par condensation du chlorure de benzoyle avec le diméthyl-2.4 phénol selon J. Reilly et P. Drumm [4] on obtient également une huile jaune. La comparaison des spectres infrarouges et des points de fusion de leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones (F_{inst} 288-290°) nous a permis de vérifier l'identité de ces composés, obtenus par des voies différentes.

([c]) La dégradation du composé B'_6 nous a permis d'isoler l'acide *p*-anisique, mais l'hydroxy-2 diméthyl-4.5 benzophénone n'a pas pu être caractérisée, il subsiste donc un doute sur la structure exacte de ce dérivé du benzo (*b*) furanne.

Au cours de ce travail nous avons isolé cinq hydroxy-2 benzophénones nouvelles, et comparé leurs spectres d'absorption infrarouge dans le tétrachlorure de carbone, à ceux des hydroxy-2 benzophénones obtenues précédemment [1]. Tous ces spectres présentent deux caractéristiques communes qui peuvent s'expliquer par l'existence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire :

— une bande d'absorption ν(OH), très large (1000 cm^{-1} environ entre 2 500 et 3 500 cm^{-1}), peu intense et dont le maximum, difficile à déterminer avec précision, se situe vers 3 050 cm^{-1}. R. A. Nyquist ([5]) avait déjà fait une observation analogue dans le cas de l'hydroxy-2 benzopbénone elle-même;

— une bande d'absorption ν(C=O) située en moyenne à 1630 $\pm$ 10 cm^{-1}, c'est-à-dire à une fréquence nettement plus faible que celle de la benzopbénone (1665 cm^{-1}).

En conclusion il nous faut admettre que lors de la cyclodéshydratation dans l'acide polyphosphorique de la majorité des α-aryloxydésoxybenzoïnes substituées (A) il se produit en même temps une transposition, ce qui conduit à des aryl-2 phényl-3 benzo (*b*) furannes au lieu des phényl-2 aryl-3 benzo (*b*) furannes attendus.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) C. Perrot et E. Cerutti, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1301.
([2]) B. R. Brown et G. A. Sommerfield, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4305.
([3]) G. Richard, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1243.
([4]) J. Reilly et P. Drumm, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2814.
([5]) R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1655.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des amines obtenues par diméthylaminométhylation du méthylferrocène.* Note (*) de MM. René Dabard et Pierre Dixneuf, présentée par M. Henri Normant.

La diméthylaminométhylation du méthylferrocène conduit à un mélange de cinq composés : trois monoamines et deux diamines. Les structures de ces amines ont été établies, soit par voie chimique, soit par voie spectroscopique.

Par diméthylaminométhylation du méthylferrocène Nesmeyanov et coll. [(1), (2)] ont obtenu un mélange de deux amines : une monoamine et une diamine hétérosubstituée.

Dans le but d'établir sans ambiguïté la structure de ces amines et d'étendre la diméthylaminométhylation à d'autres dérivés alkylés du ferrocène, nous avons repris cette réaction.

En utilisant les conditions opératoires données par Nesmeyanov (2) pour la diméthylaminométhylation du méthylferrocène nous avons obtenu un mélange des cinq amines 1, 2, 3, 4 et 5.

La séparation de ces amines n'est que partielle, par chromatographie sur colonne d'alumine basique. Dans une première chromatographie et en éluant à l'éther de pétrole enrichi progressivement par de l'éther éthylique, on sépare le méthylferrocène n'ayant pas réagi (environ 3 % par rapport au méthylferrocène mis en réaction), puis le mélange des monoamines 1, 2, 3 (68 %) dont les caractéristiques physiques correspondent sensiblement à celles annoncées par Nesmeyanov (2) pour la monoamine et, en fin d'élution, le mélange des diamines 4 et 5 (18 %).

Une nouvelle chromatographie des monoamines permet seulement d'obtenir à l'état pur l'amine 3($C_{14}H_{19}FeN$), $É_{0,5}$ 117,5-119,5°C, n_D^{18} 1,581 ; picrate ($C_{20}H_{22}FeN_4O_7$), F 135°C; iodure de triméthylammonium quaternaire ($C_{15}H_{22}FeIN$), $F_{déc}$ 250-253°C. La séparation des amines 1 et 2 est difficile par chromatographie et par distillation. Nous avons traité leur mélange par l'iodure de méthyle et séparé les iodures d'ammonium quaternaire par des recristallisations successives dans l'alcool éthylique à 95°. En partant de 22 g de mélange on obtient 30 g d'iodures d'ammonium quaternaire qui conduisent, après quatre recristallisations dans le minimum d'alcool à l'ébullition, à 7 g de l'iodure quaternaire de l'amine 2($C_{15}H_{22}FeIN$), $F_{déc}$ 244-246°C. Le traitement des premières eaux mères de recristallisation permet d'isoler 2 g de l'iodure 6 dérivé de l'amine 1($C_{15}H_{22}FeIN$), $F_{déc}$ 220°C [litt. $F_{déc}$ 185°C (2)]. La pureté de ces iodures est contrôlée sur chromatoplaque, après transformation complète en aldéhydes correspondants.

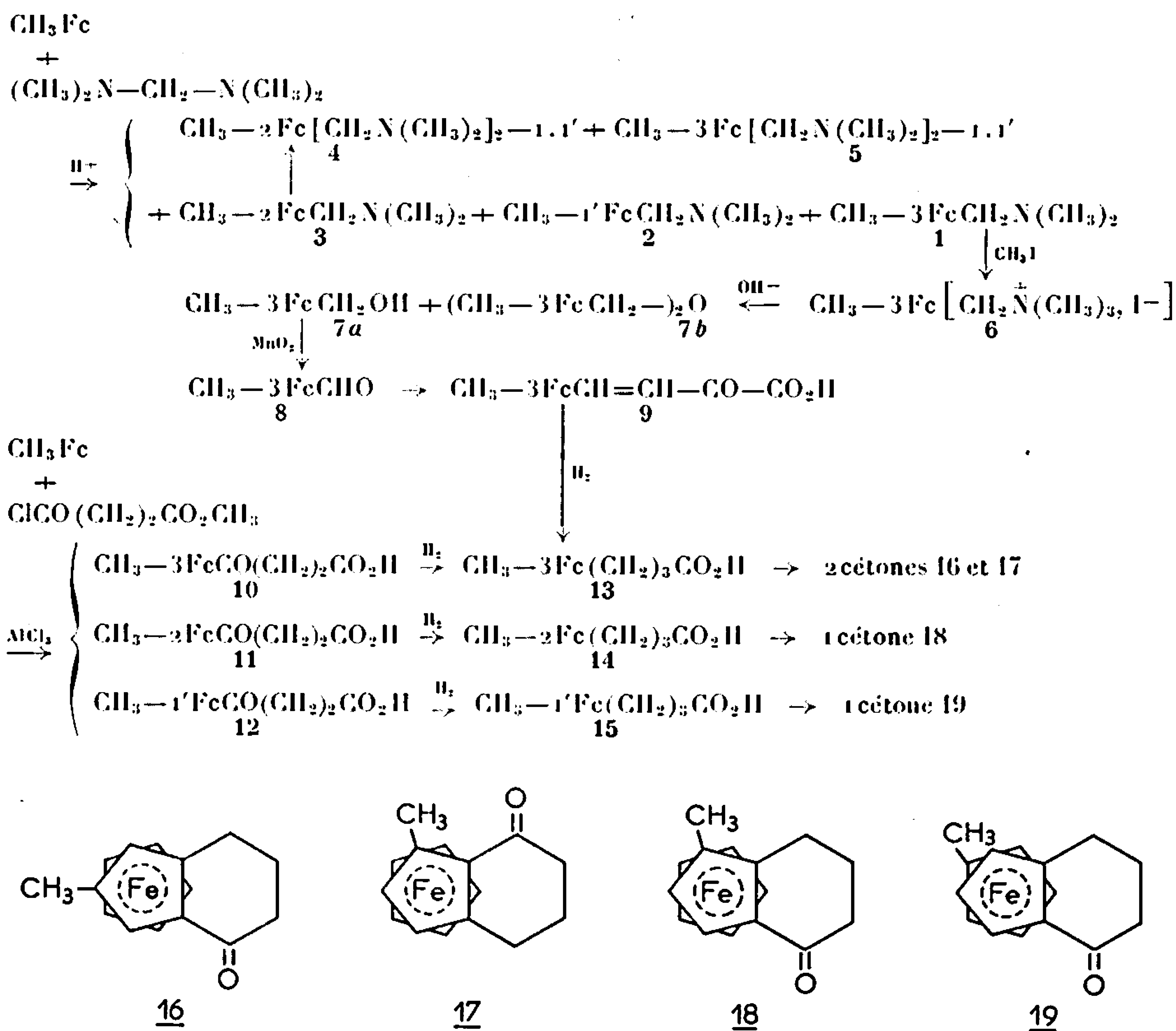
Les diamines 4 et 5 se séparent, par contre, assez facilement par chromatographie sur colonne d'alumine basique et élution par un mélange d'éther de pétrole et d'éther (5-1). A partir de 20 g de mélange on isole 4 g de

la diamine 4 ($C_{17}H_{26}FeN_2$), $É_{0,1}$ 116,5-118°C, n_D^{22} 1,561; dipicrate ($C_{29}H_{32}FeN_8O_{14}$), F 172°C; diiodure d'ammonium quaternaire ($C_{19}H_{32}FeI_2N_2$), $F_{déc}$ 255-258°C et 7 g de la diamine 5 ($C_{17}H_{26}FeN_2$), $É_{0,1}$ 121-122,5°C, n_D^{25} 1,556; dipicrate ($C_{29}H_{32}FeN_8O_{14}$), F 143-144°C; diiodure d'ammonium quaternaire ($C_{19}H_{32}FeI_2N_2$), $F_{déc}$ 225-228°C.

Structures des amines 1, 2 et 3 ou de leurs iodures. — Elles ont été établies en déterminant par voie chimique la structure de l'iodure 6, d'une part, et en analysant les spectres infrarouges des iodures d'ammonium quaternaire dérivés des amines 2 et 3, d'autre part.

La suite des réactions utilisées dans le premier cas figure au tableau I.

Tableau I.



L'iodure d'ammonium quaternaire 6, soumis à l'action de la soude en solution aqueuse à 5 % et à l'ébullition conduit au (hydroxyméthyl)-1 méthyl-3 ferrocène 7 *a* ($C_{12}H_{14}FeO$), F 36-37°C, qu'on sépare par chromatographie d'un mélange contenant de faibles quantités de l'éther symétrique correspondant 7 *b* ($C_{24}H_{26}Fe_2O$), F 102-103°C. L'alcool 7 *a* est oxydé par MnO_2 activé et donne le formyl-1 méthyl-3 ferrocène 8 ($C_{12}H_{12}FeO$), F 29-32°C [litt. 37-42°C ([3])]; semicarbazone ($C_{13}H_{15}FeN_3O$),

F 204°C [litt. 184-187°C ([3])]. Cet aldéhyde est condensé en milieu basique avec l'acide pyruvique et l'acide obtenu 9 (produit pâteux non isolé à l'état pur) est réduit selon Clemmensen pour donner l'acide γ-(méthyl-3 ferrocényl) butyrique 13($C_{15}H_{18}FeO_2$), F 67-68°C.

L'acide 13 peut, d'autre part, être atteint au départ de l'acide 10 qui a pu être isolé à côté de ses deux isomères 11 et 12 dans la succinoylation du méthylferrocène. Par condensation, selon Friedel et Crafts, du chlorure de butanoyle-oate de méthyle sur le méthylferrocène, on obtient en effet trois esters qu'on sépare par chromatographie sur alumine. La saponification de ces esters conduit aux acides correspondants ($C_{15}H_{16}FeO_3$) : acide β-(méthyl-3 ferrocénoyl) propionique 10, F 131°C; acide β-(méthyl-2 ferrocénoyl) propionique 11, F 146°C et l'acide β-(méthyl-1' ferrocénoyl) propionique 12, F 101-102°C. Enfin la réduction selon Clemmensen de ces acides donne respectivement l'acide 13, l'acide γ-(méthyl-2 ferrocényl) butyrique 14 ($C_{15}H_{18}FeO_2$), F 69°C et l'acide γ-(méthyl-1' ferrocényl) butyrique 15 ($C_{15}H_{18}FeO_2$), F 70-71°C.

La structure de ces trois acides s'établit immédiatement en utilisant la méthode mise au point par l'un de nous avec J. Tirouflet et G. Tainturier [([4]), ([5])] dans un cas analogue. L'acide 13, sous l'action de l'anhydride trifluoroacétique, conduit en effet à deux cétones homocondensées 16 et 17 que nous avons mises en évidence par chromatographie sur couche mince [gel de silice, éluant : pentane-éther (3-1)]. Les R_f de ces cétones sont 0,85 et 0,48. L'acide 14 et l'acide 15 donnent chacun une seule cétone, mais l'acide 14 présente dans son spectre infrarouge les bandes à 9 et 10 μ caractéristiques de l'existence d'un cycle non substitué ([6]), alors que ces bandes sont absentes dans le spectre de l'acide 15 (substitution hétéroannulaire).

Nous avons isolé les cétones 18 et 19 obtenues par cyclisation des acides 14 et 15 : (α-oxotétraméthylène)-1.2 méthyl-3 ferrocène 18 ($C_{15}H_{16}FeO$), F 83°C (R_f 0,44) et (α-oxotétraméthylène)-1.2 méthyl-1' ferrocène 19 ($C_{15}H_{16}FeO$), F 45°C (R_f 0,55).

Ces résultats permettent d'attribuer à l'acide 13 la structure disubstituée 1.3 et par voie de conséquence une structure 1.3 à l'iodure 6.

Les structures des iodures correspondant aux amines 3 et 2 s'établissent alors par comparaison des spectres infrarouges. Seul le spectre de l'iodure de l'amine 3 présente des bandes à 9 et 10 μ. Ce résultat conduit à attribuer à l'iodure de l'amine 3 une structure homoannulaire disubstituée 1.2 et à l'iodure de l'amine 2 une structure hétéroannulaire 1.1.

Nous confirmons actuellement ces structures par voie chimique.

Structures des amines 4 et 5. — Une réaction d'aminométhylation appliquée à la monoamine 3 conduit à la diamine 4. De plus, la même

réaction réalisée sur le mélange des amines 1 et 2 donne un mélange de diamines 4 et 5. L'identification des diamines entre elles a été faite par chromatographie sur couche mince. Ces résultats permettent d'attribuer à la diamine 4 la structure trisubstituée 1.2.1′ et à la diamine 5 la structure trisubstituée 1.3.1′.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) Nesmeyanov et ses collaborateurs ont repris récemment cette réaction et isolé les cinq amines prévisibles : A. N. NESMEYANOV, E. G. PEREVALOVA, L. S. SHILOVTSEVA et A. A. PONOMARENKO, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., (1), 1967, p. 171-175; *Chem. Abstr.*, 66, n° 12, 1967, p. 105040 *d*.

(2) A. N. NESMEYANOV, E. G. PEREVALOVA, L. S. SHILOVTSEVA et YU. A. USTYNYUK, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 331-334.

(3) K. SCHLÖGL et M. FRIED, *Monatsh.*, 95, (2), 1964, p. 558-575.

(4) J. TIROUFLET, J. P. MONIN, G. TAINTURIER et R. DABARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 433.

(5) G. TAINTURIER et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 595.

(6) M. ROSEMBLUM, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, part. 1, John Wiley and Sons, New-York, 1965, p. 38.

(*Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la pyrolyse du carbonate de calcium, en enceinte isotherme, dans un courant d'azote ou sous vide entretenu.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans une étude récente [(1), (2), (3)], nous avons montré expérimentalement, que en enceinte isotherme, la pyrolyse d'un bloc de carbonate de calcium effectuée dans un courant d'azote ou sous vide entretenu, obéit, en fonction du temps t, à une loi générale du type

$$1 - \sqrt[3]{x} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3, \quad (1)$$

où $x = m/m_0$ représente la fraction de matière non décomposée à l'instant t, m étant la masse de carbonate non décomposé à l'instant t et m_0 sa masse initiale.

Cependant, les pyrolyses effectuées sous vide entretenu obéissent de façon encore plus parfaite à la loi (1) augmentée de deux termes

$$1 - \sqrt[3]{x} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4 + \eta t^5, \quad (2)$$

où β et δ sont négatifs.

De même, nous avons montré que la température θ de décomposition en différents points d'un cube de marbre atteints par la décomposition à l'instant t suit la loi

$$\theta = A + Bt + Ct^2. \quad (3)$$

Dans les équations (1), (2) et (3) les coefficients α, β, γ, δ, η, A, B et C sont des constantes pour un cube donné, à une température donnée de l'enceinte réactionnelle.

Nous avons étudié l'influence de la température absolue T_0 de l'enceinte isotherme sur ces différents coefficients, sur le temps final t_F de décomposition et sur la vitesse initiale v_0 de la pyrolyse. Le mode opératoire est celui de nos études précédentes [(1), (2)]. Nous avons utilisé des cubes de marbre blanc de masse initiale $m_0 = 18{,}434$ g et d'arête initiale $2\,a_0 = 19{,}05$ mm. Les différents cubes ont été portés dans l'enceinte réactionnelle à des températures Celsius variant de 740 à 895°C.

1. Pyrolyses effectuées dans un courant d'azote. — Soit y_i, l'une quelconque des grandeurs t_F, v_0, α, $|\beta|$, γ, A, $|B|$ ou C l'indice i désignant

le rang (de 1 à 8) de la grandeur dans cette énumération. Elles obéissent toutes à la même loi générale

$$(4) \qquad \log y_i = a_i T_0^{-1} + \log b_i$$

ou

$$(5) \qquad y_i = b_i e^{\frac{a_i \ln 10}{T_0}},$$

dans laquelle a_i et $\log b_i$ sont des constantes. Dans le cas de v_0, nous retrouvons la loi d'Arrhenius où l'énergie d'activation E est, R désignant la constante des gaz parfaits, $E = R\, a_i \ln 10 = 4{,}576\, a_i$ (cal.).

Le tableau I donne les différentes valeurs de a_i et $\log b_i$ calculées par la méthode des moindres carrés, r_i étant le coefficient de corrélation linéaire entre $\log y_i$ et T_0^{-1}, I_{a_i} et $I_{\log b_i}$ étant respectivement les intervalles de confiance au seuil de probabilité de 0,05 de a_i et $\log b_i$; $I_{\log y_i}$ désigne l'intervalle de confiance avec lequel $\log y_i$ est calculable au moyen de l'équation (4) au même seuil de probabilité. On en déduit les conclusions suivantes :

1° a_2 et a_3 sont statistiquement identiques. D'autre part, on peut déduire de l'équation (1) et de la définition de x que

$$(6) \qquad v_0 = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0} = 3 m_0 \alpha.$$

Comme v_0 et α suivent la même loi de type (4) dont le premier terme est identique, il en résulte que

$$(7) \qquad \log b_2 = \log b_3 + \log 3 m_0.$$

L'expression (4) donne $\log b_2 = 6{,}77739$ et l'équation (7), $\log b_2 = 6{,}77729$. Ce résultat confirme indirectement l'équation (1).

2° L'énergie d'activation E_1 calculée à partir de la moyenne de a_2 et a_3, vaut 38 373 $\pm$1940 cal. Cette valeur est en bon accord avec les résultats des auteurs antérieurs.

3° Il est raisonnable d'écrire

$$a_4 = 2a_3, \qquad \log b_4 = 2 \log b_3, \qquad a_6 = 3a_3.$$

Les écarts observés entre ces différentes valeurs n'étant pas significatifs au seuil de probabilité de 0,05. De même on peut poser

$$\log b_6 = 3(1 + \varepsilon) \log b_3,$$

ε étant un terme correctif égal à 0,067591.

L'équation (1) prend alors la forme suivante :

$$(8) \qquad 1 - \sqrt[3]{x} = b_3 e^{-\frac{E_1}{RT_0}} t - b_3^2 e^{-\frac{2E_1}{RT_0}} t^2 + b_3^{3(1+\varepsilon)} e^{-\frac{3E_1}{RT_0}} t^3.$$

4° L'instant final de décomposition t_F racine de l'équation cubique (1) pour $x = 0$, obéissant à la loi (5) montre que la pyrolyse suit une loi

TABLEAU I.

i.	y_i.	a_i.	$\log b_i$.	r_i.	$I \log y_i$.	I_{a_i}	$I \log b_i$.
1.......	t_F	+ 9 086	— 5,566 9	0,998 84	±0,029 9	± 275	±0,246 8
2.......	v_0	— 8 362	+ 6,777 4	0,998 99	±0,033 3	± 441	±0,393 7
3.......	α	— 8 410	+ 5,030 2	0,998 15	±0,038 4	± 510	±0,455 4
4.......	|β|	—17 030	+10,036 4	0,996 63	±0,105 4	±1 395	±1,244 1
5.......	γ	—26 806	+16,110 5	0,998 77	±0,099 8	±1 325	±1,181 5
6.......	A	— 553	+ 3,414 7	0,999 61	±0,001 5	± 21	±0,018 7
7.......	|B|	—22 307	+18,481 4	0,999 33	±0,082 7	±1 129	±1,009 9
8.......	C	—27 710	+21,062 8	0,999 33	±0,103 0	±1 405	±1,256 6

TABLEAU II.

i.	y_i.	a_i.	$\log b_i$.	r_i.	$I \log y_i$.	I_{a_i}	$I \log b_i$.
1.......	t_F	+ 6 570	— 3,779 5	0,997 05	±0,050 5	± 380	±0,347 3
2.......	v_0	— 6 365	+ 5,776 7	0,998 40	±0,038 9	± 321	±0,293 8
3.......	α	— 6 293	+ 3,809 6	0,998 95	±0,030 7	± 253	±0,231 4
4.......	|β|	—13 085	+ 8,190 5	0,997 63	±0,097 8	± 806	±0,737 1
5.......	γ	—19 851	+12,450 2	0,997 33	±0,157 4	±1 298	±1,186 9
6.......	|δ|	—26 503	+16,284 4	0,997 35	±0,209 4	±1 726	±1,578 7
7.......	η	—33 088	+19,644 3	0,996 84	±0,285 4	±2 346	±2,140 0
8.......	A	— 378	+ 3,231 4	0,998 66	±0,002 5	± 22	±0,020 6
9.......	|B|	—12 081	+10,586 9	0,995 84	±0,139 4	±1 270	±1,162 7
10.......	C	—18 612	+14,588 7	0,998 01	±0,148 2	±1 350	±1,236 9

moyenne simple qui, déjà énoncée ([4]) supposerait constante la température θ en tous les points du cube pendant sa décomposition

(9) $$1 - \sqrt[3]{x} = \frac{t}{t_F}.$$

Le premier membre est proportionnel au temps avec un coefficient égal à l'inverse de la durée totale définie par l'équation (1). Il lui correspond une vitesse de décomposition

(10) $$v = -\frac{dx}{dt} = \frac{3}{t_F} x^{\frac{2}{3}}$$

ou, en remplaçant t_F par sa valeur et en remarquant que $x^{2/3} = S/S_0$ (S désigne l'aire du noyau intact de carbonate de calcium à l'instant t et S_0 sa valeur initiale)

(11) $$v = 3 b_1^{-1} e^{-\frac{E_1}{RT_0}} \frac{S}{S_0},$$

dans laquelle l'énergie d'activation est

$$E'_1 = 4,576\, a_1.$$

Sa valeur, 41577 ± 1259 cal s'écarte de façon significative de celle de E_1. L'équation (11) serait conforme à l'hypothèse que nous avons déjà énoncée ([3]).

2. PYROLYSES EFFECTUÉES SOUS VIDE ENTRETENU. — Les coefficients α, |β|, γ, |δ|, η, A, |B|, C et les grandeurs t_F et v_0 obéissent de façon rigou-

reuse à la loi (5). Le tableau II est analogue au tableau I, et donne les mêmes renseignements. L'examen de ce tableau nous conduit à plusieurs conclusions :

1° Il est permis d'écrire

$$\alpha = \frac{1}{t_F},$$

$$a_1 = |a_2| = |a_3|.$$

Les écarts observés entre a_1, $|a_2|$, et $|a_3|$ et entre $|\log b_1|$ et $\log b_3$ n'étant pas significatifs. Il est alors raisonnable de prendre pour moyenne a', la moyenne de a_1, $|a_2|$, $|a_3|$, soit $a' = 6\,409$ et pour moyenne $\log b'$, la moyenne de $|\log b_1|$ et $\log b_3$, soit $\log b' = 3,7945$.

D'autre part, $\log b_3$ déduit de $\log b_2$ d'après la relation (7) vaut $+ 4,0339$ et est légèrement supérieur à la valeur réelle 3,8096, montrant ainsi que la courbe théorique définie par l'équation (2) passe, pour les premiers instants de la pyrolyse, légèrement au-dessous de la courbe expérimentale.

2° L'énergie d'activation E_2 de la pyrolyse du carbonate de calcium effectuée sous vide entretenu est donnée par la pente a' des droites représentant $\log \alpha$, $\log v_0$ ou $-\log t_F$ en fonction de $1/T_0$. Elle vaut $E_2 = 29\,330 \pm 1342$ cal. Cette valeur E_2 inférieure à E_1, explique qu'à température T_0 identique, la vitesse de pyrolyse est beaucoup plus rapide sous vide entretenu que dans un courant d'azote.

3° Il est raisonnable d'écrire

$$a_4 = 2a', \qquad a_5 = 3a', \qquad a_6 = 4a', \qquad a_7 = 5a',$$

les écarts observés entre ces valeurs n'étant pas significatifs.

L'équation générale (2) devient alors

$$(12) \qquad 1 - \sqrt[3]{x} = b' e^{-\frac{E_2}{RT_0}} t - b_4 e^{-\frac{2E_2}{RT_0}} t^2 + b_5 e^{-\frac{3E_2}{RT_0}} t^3 - b_6 e^{-\frac{4E_2}{RT_0}} t^4 + b_7 e^{-\frac{5E_2}{RT_0}} t^5.$$

4° L'équation

$$(13) \qquad \frac{1}{t_F} = b'^{-1} e^{-\frac{E_2}{RT_0}}$$

conduit aux mêmes conclusions que dans un courant d'azote : la pyrolyse s'effectue sous vide entretenu, suivant la loi (9) et l'expression de la vitesse v est analogue à (11) :

$$(14) \qquad v = -\frac{dx}{dt} = 3b'^{-1} e^{-\frac{E_2}{RT_0}} \frac{S}{S_0}.$$

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) J. P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
(2) J. P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 652.
(3) J. P. Auffredic, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1093.
(4) P. Vallet et Richer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.

(Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Régularités dans une représentation rectiligne de systèmes de démixtion ternaires.* Note (*) de M. **Pierre-Alfred Laurent** et Mme **Marie-Jeanne Laurent-Duhamel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une transformation rectiligne de systèmes de démixtion ternaires est proposée. Pour un même système, à des températures différentes, on obtient des droites parallèles dont l'ordonnée à l'origine varie linéairement avec la température. A une même température pour certains systèmes, l'ordonnée à l'origine varie linéairement avec le poids moléculaire du composé organique.

La connaissance d'une formule simple représentant les courbes de démixtion de systèmes ternaires présente un grand intérêt. D'une part, elle permet la suppression de tableaux de chiffres, d'autre part, elle permet de serrer de plus près le phénomène de la démixtion et d'envisager la possibilité de sortir de l'empirisme actuel. Enfin, elle permet d'éliminer les erreurs systématiques qui sont relatives à chaque point expérimental.

Seule une transformation rectiligne assez simple présente un intérêt réel.

Un certain nombre d'essais avaient déjà été faits en ce sens avec des succès très divers. Si de bons résultats étaient parfois trouvés dans des cas particuliers, ils n'étaient que rarement cohérents [(1) à (5)].

Quand on représente par exemple la quantité de benzène (B) qui est soluble dans un mélange d'eau (E) et d'éthanol (A), on constate que B est nul pour l'eau pure et que B est infini pour l'éthanol. L'assimilation de la courbe $B = f(A, E)$ à une exponentielle est toujours possible au moins pour un arc déterminé de la courbe.

Dès lors, si l'on prend le log de B, la nouvelle fonction prend la valeur $-\infty$ pour l'eau pure et $+\infty$ pour l'alcool pur. Entre les deux extrêmes, il y a une tangente d'inflexion. Le problème consiste à trouver une transformée de la courbe $B = f(A, E)$ telle que le contact avec la tangente d'inflexion soit d'ordre aussi élevé que possible.

En examinant un très grand nombre de résultats expérimentaux et après avoir étudié différents modes de transformation nous sommes arrivés à en éliminer toute une série en ne retenant que celle qui nous est apparue comme la plus satisfaisante.

Nous nous sommes actuellement limités à des systèmes comportant deux constituants entièrement solubles l'un dans l'autre (par exemple eau et éthanol) et un troisième constituant entièrement soluble dans l'un des précédents et pratiquement insoluble dans l'autre (benzène par exemple). Nous avons ainsi retenu la relation suivante :

$$\log \frac{s}{a+e} = k \log \frac{a}{e} + \log M,$$

où M est la valeur de $s/(a+e)$ pour $a=e$; s le nombre de molécules de solvant (benzène par exemple); a le nombre de molécules d'éthanol et e le nombre de molécules d'eau.

Ce mode de représentation qui s'écarte un peu du raisonnement esquissé ci-dessus mais qui en dérive directement a donné des résultats intéressants.

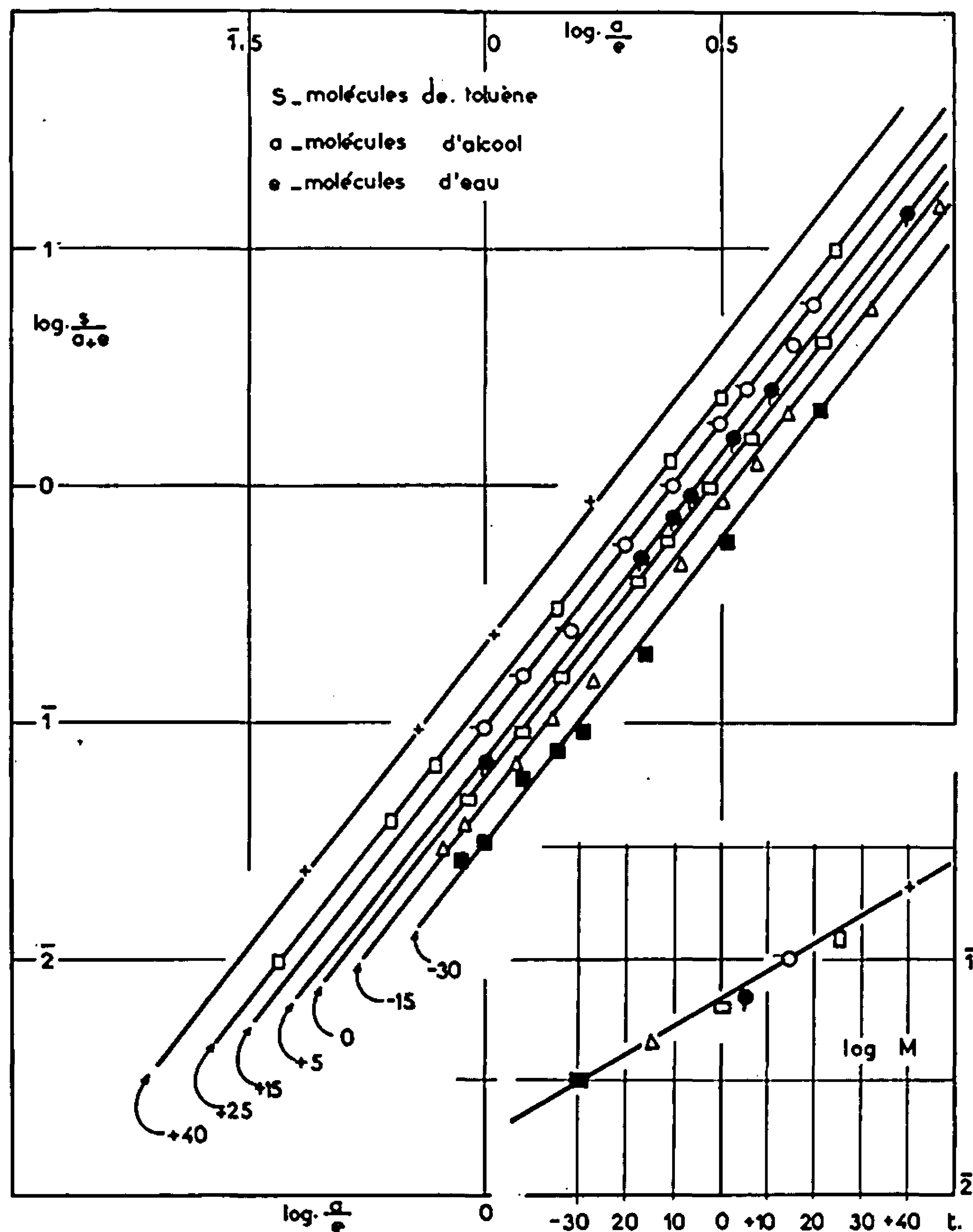


Fig. 1.

Nous avions déjà fait [(6), (7)] quelques travaux dans ce sens, sur des systèmes ternaires comportant un composé minéral, l'eau et un solvant organique entièrement miscible à l'eau. Nous avons pu montrer que les deux modes étaient équivalents. Nous ne reproduisons pas ici le calcul qui sera publié par ailleurs.

Voici quelques exemples de résultats obtenus.

1° *Le système toluène-éthanol-eau.* — La figure 1 représente les droites obtenues pour différentes températures. Elles sont parallèles et il résulte dans ce cas que

$$\log \frac{s}{a+e} = 2,58 \log \frac{a}{e} + \log M,$$

quand on porte les valeurs de logM en fonction de la température on trouve que les valeurs de logM varient linéairement, et l'on a pour le toluène :

$$\log M \text{ (toluène)} = -1,16 + \frac{1,14}{100} t,$$

— 1,16 étant la valeur de logM pour $t = 0$ et $\log(a/e) = 0$ pour un intervalle de température de — 30 à + 40°, soit de 70°.

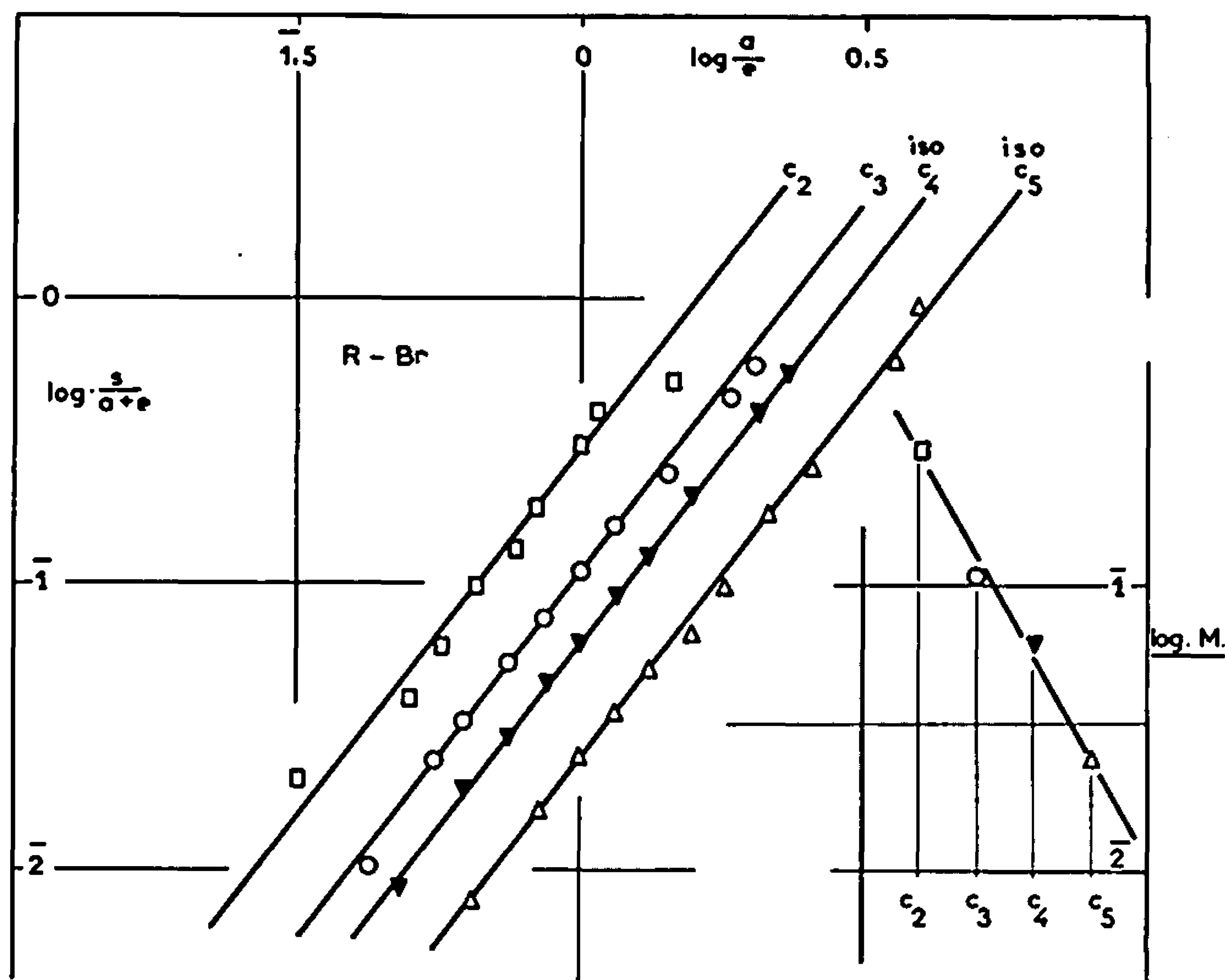


Fig. 2.

L'ensemble des courbes de démixtion du système toluène-éthanol-eau se réduit ainsi à une relation simple qui ne comporte que trois paramètres. On peut ainsi calculer facilement les valeurs des compositions de démixtion.

2° *Le système benzène-éthanol-eau.* — Pour le système benzène-éthanol-eau, on trouve de la même façon

$$\log \frac{s}{a+e} = 2,23 \log \frac{a}{e} + \log M \left(\log \frac{a}{e}\right),$$

avec

$$\log M \text{ (benzène)} = -1,28 + \frac{1,31}{100} t,$$

— 1,28 ou $\bar{2},72$ étant la valeur de logM pour $t = 0$ et $\log a/e = 0$ pour un intervalle de température allant de — 10 à + 60°, soit de 70°.

3° *Variation avec le poids moléculaire.* — La figure 2 donne les résultats obtenus à 0° pour des systèmes bromure d'alkyle-éthanol-eau. On constate que les droites sont encore parallèles et que la valeur de log M varie, en première approximation, linéairement avec le poids moléculaire.

On trouve des résultats analogues pour la série toluène métaxylène et mésitylène. Le benzène et les *o* et *p*-xylène ne sont pas harmonisables avec ce groupe.

4° *Système alcanes-éthanol-eau.* — Quand on examine les résultats obtenus à différentes températures pour les systèmes hydrocarbures saturés, éthanol, eau, les résultats sont beaucoup moins heureux et apparaissent comme non cohérents. Ce fait est très surprenant compte tenu des résultats indiqués ci-dessus. Cependant, l'étude des mémoires originaux fait penser que les mesures ont été faites avec des produits de pureté douteuse. Nous n'avons pas trouvé des mesures faites avec des hydrocarbures du « National Bureau Standard ».

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) W. O. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 3, 1899, p. 217.
(2) W. D. Bonner, *J. Phys. Chem.*, 14, 1910, p. 752.
(3) I. Bachmann, *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Éd), 12, 1940, p. 38.
(4) D. F. Othmer et P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, p. 693.
(5) J. A. Campbell, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 1944, p. 1158.
(6) P. A. Laurent et M. J. Duhamel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2069; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 20, 1953, p. 157 et 162.
(7) P. A. Laurent et J. P. Antunes Gomes, *Tecnica Lisboa*, 240, 1954, p. 319.

(*Université de Madagascar,
Faculté des Sciences*, B. P. n° 906, *Tananarive*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du système électrochimique platine-acide phosphorique.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Bravacos**, MM. **Maurice Bonnemay**, **Eugène Levart** et **Arthur A. Pilla**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine la nature de l'espèce responsable du maximum de courant particulier observé sur le platine en milieu H_3PO_4. Il s'agirait d'acide phosphoreux qui ne peut s'éliminer définitivement des solutions utilisées.

L'état de surface de l'électrode est l'un des paramètres importants des études concernant l'oxydation électrochimique des différents gaz électroactifs et, en particulier, des hydrocarbures. Cet état de surface étant influencé par le milieu électrolytique, il est nécessaire de connaître, en premier lieu, le comportement du système électrochimique en l'absence de gaz électroactif. C'est pour cette raison qu'on a effectué l'étude du comportement d'une électrode de platine en milieu d'acide phosphorique couramment utilisé lors des études sur l'oxydation anodique des hydrocarbures.

L'électrode étudiée est constituée par un disque de platine poli de 1,2 cm^2 de surface, fixé dans l'axe d'une grande contre-électrode de platine. Avant chaque mesure, l'électrode subit un traitement électrolytique comportant trois étapes potentiostatiques successives : une étape d'oxydation T_1 pendant laquelle le potentiel de l'électrode est porté à $E_h = + 1,35$ V pendant 3 mn (ceci permet d'éliminer les impuretés oxydables); une étape de réduction T_2 qui permet de réduire l'oxyde superficiel formé dans l'étape précédente par application d'une polarisation cathodique à $E_h = + 0,1$ V pendant 20 s, et une étape d'absorption T_3. L'étape de mesure consiste en un balayage anodique en potentiel avec une vitesse de 0,015 V/s.

La courbe *a* de la figure 1 représente la variation de l'intensité de courant avec le potentiel en milieu phosphorique 5 M, le potentiel et la durée de l'étape T_3 étant respectivement de $E_h = + 0,050$ V et de 10 mn. Afin de pouvoir interpréter la forme de cette courbe, on a fait, à titre de comparaison, la même mesure dans un milieu acide type (acide perchlorique 1 M). On constate que dans ce milieu la courbe obtenue (*b*, *fig.* 1) est tout à fait conforme aux publications antérieures [(1), (2)]. Elle comporte trois régions : (I) entre + 0,05 et + 0,4 V, elle présente deux maximums de courant qui résultent de l'existence de deux types d'adsorption de l'hydrogène sur le platine (2); (II) entre + 0,4 et + 0,8 V, aucune réaction n'est observée; (III) à partir de + 0,8 V, se produit l'oxydation de la surface de l'électrode (ou l'adsorption d'oxygène) (3). En revanche, la courbe obtenue en milieu phosphorique présente un maximum supplémentaire dont le potentiel se situe à + 0,75 V. La perturbation provoquée par ce maximum s'étend

jusque dans la zone (III) et la partie correspondante de la courbe est modifiée. La zone (I) (désorption de l'hydrogène) est également influencée dans le sens d'une diminution de la quantité d'hydrogène fixé à la surface.

Le but de ce travail est précisément de déterminer la nature de l'espèce responsable de l'anomalie présentée par la courbe obtenue en milieu phosphorique. Ce maximum ne peut être interprété que par une réaction d'oxydation. Compte tenu de la provenance de l'acide phosphorique utilisé (« R. P. Prolabo ») qui contient comme impuretés d'autres composés du phosphore à l'état moins oxydé, nous avons supposé que l'espèce réagissante pouvait être l'un d'entre eux. Afin de confirmer cette hypothèse, nous

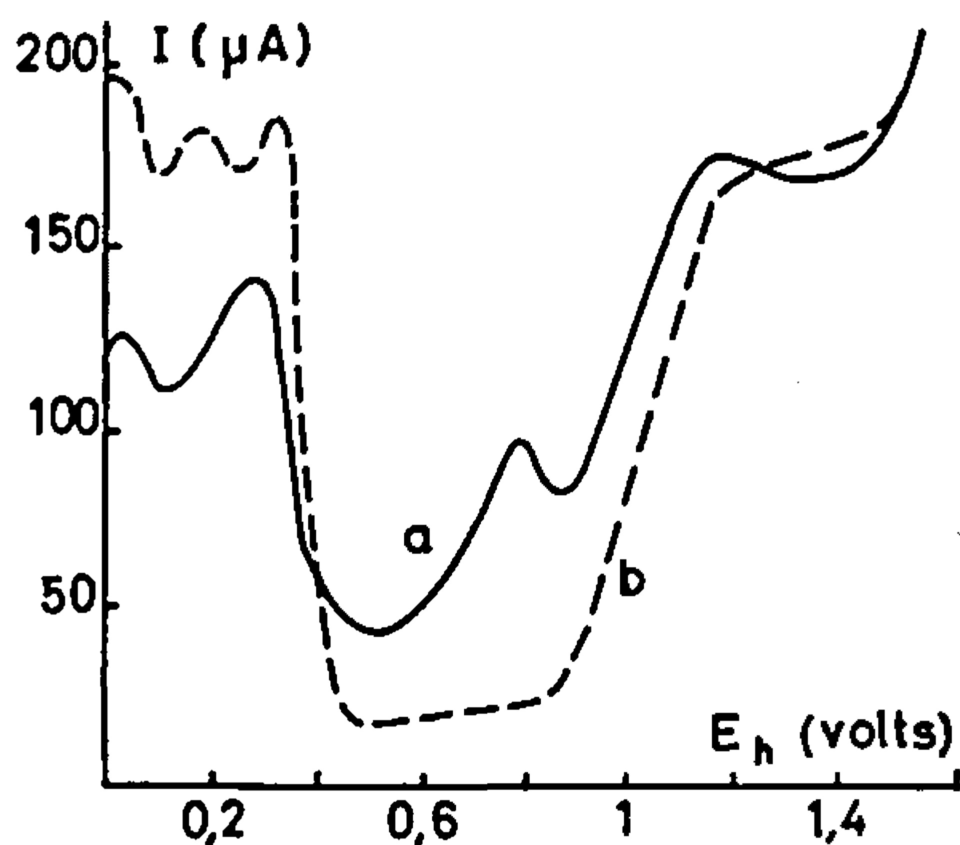


Fig. 1.

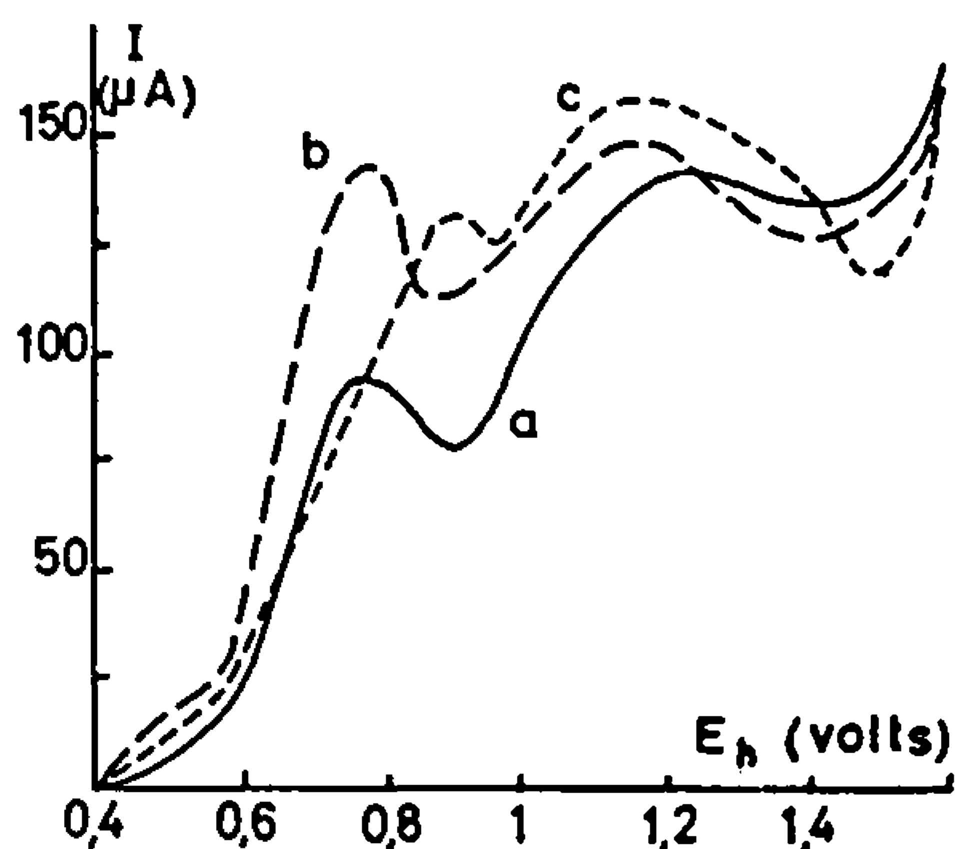


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel :
(*a*) H_3PO_4 5 M, (*b*) $HClO_4$ 1 M; $T_3 = 10$ mn, $E_{T_1} = +0{,}050$ V.

Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel :
(*a*) H_3PO_4 5 M, (*b*) H_3PO_4 5 M + H_3PO_3 4.10^{-3} M,
(*c*) H_3PO_4 5 M + H_3PO_2 2.10^{-3} M; $T_3 = 10$ mn, $E_{T_1} = +0{,}4$ V.

avons ajouté aux solutions étudiées des quantités connues, soit d'acide phosphoreux, soit d'acide hypophosphoreux. Les courbes intensité-potentiel obtenues (*fig.* 2) montrent que l'addition d'acide hypophosphoreux (courbe *c*) fait apparaître un maximum à 0,9 V, tandis que l'addition d'acide phosphoreux (courbe *b*) provoque l'augmentation du maximum déjà observé en milieu phosphorique. On peut également constater (*fig.* 3) que, dans un certain domaine, la valeur du maximum de courant est proportionnelle à la concentration de H_3PO_3. Il semblerait donc que le maximum supplémentaire observé en milieu phosphorique corresponde à l'oxydation de H_3PO_3. Comme la quantité de H_3PO_3 ajouté nécessaire pour doubler l'intensité du maximum initial est sensiblement égale à 10^{-3} M, il en résulte que cette concentration représente également celle de l'acide phosphoreux contenu à l'état d'impureté dans l'acide phosphorique utilisé.

La réaction d'électro-oxydation correspondant à ce maximum supplémentaire est précédée d'une étape d'adsorption à la surface de l'électrode.

En effet, les essais effectués avec des durées variables de l'étape T_3 ont montré que l'intensité du maximum est directement liée à cette durée (*fig.* 4). D'autre part, des essais effectués sur une électrode incomplètement réduite (suppression de l'étape T_2) ont montré une nette diminution du maximum. Il s'agirait donc de l'oxydation de l'anion phosphoreux préalablement adsorbé à la surface suivant un mécanisme voisin de celui proposé sur le palladium [4].

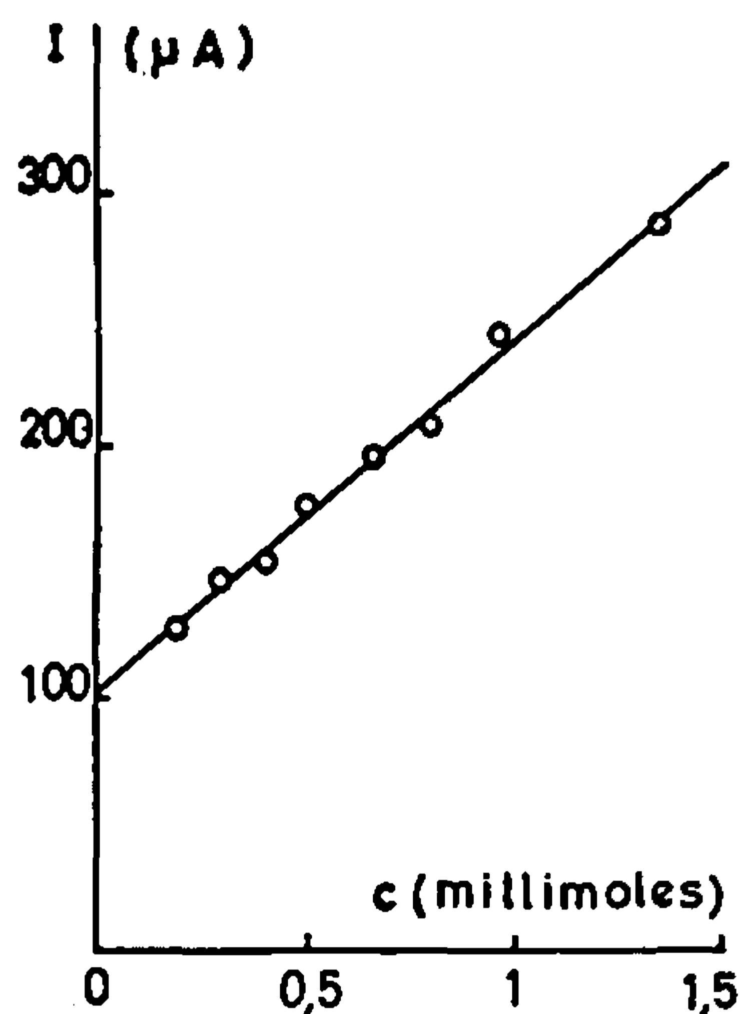


Fig. 3.

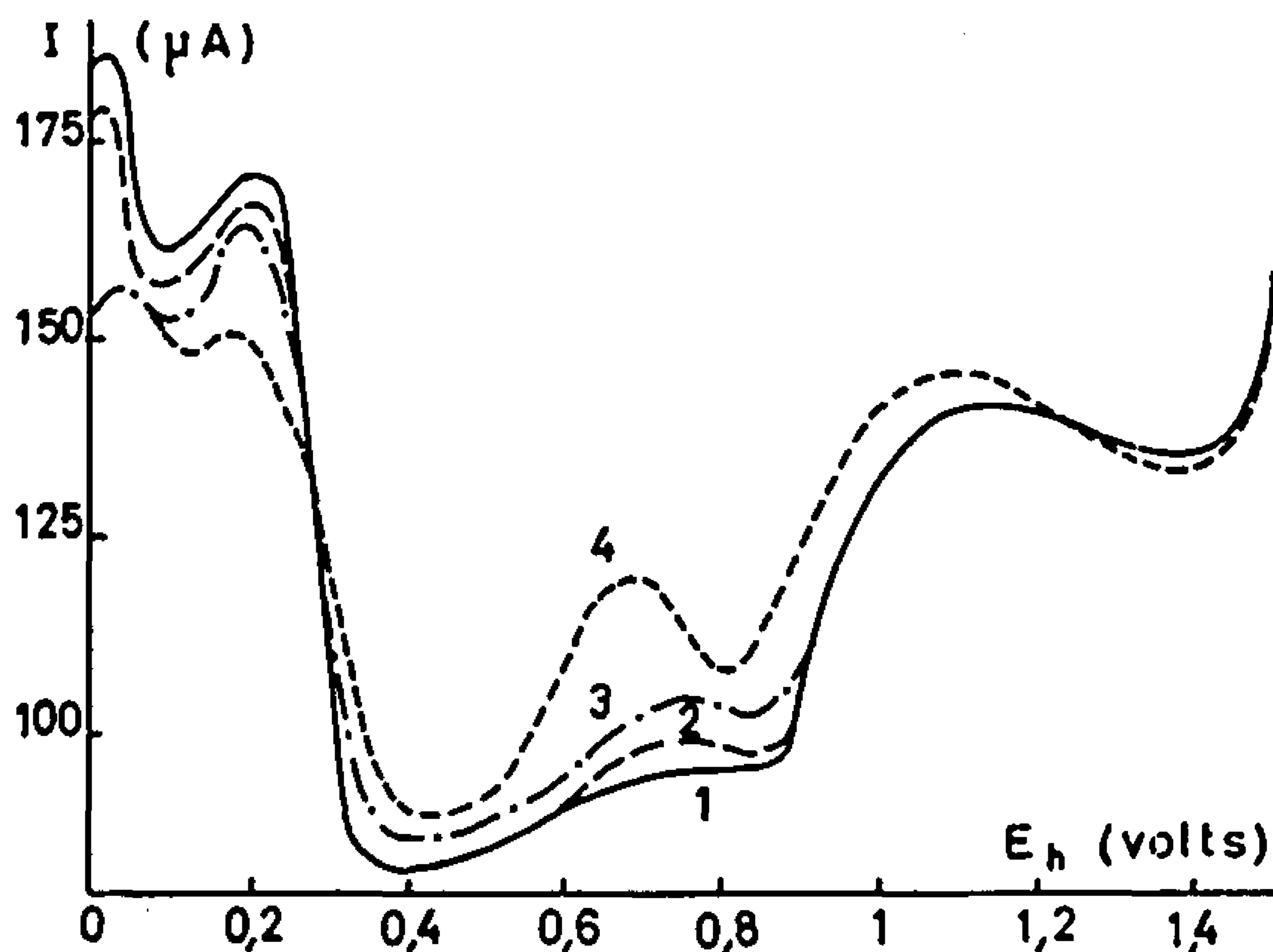


Fig. 4.

Fig. 3. — Effet d'addition de H_3PO_3 : $I_{max} = f(c)$.

Fig. 4. — Évolution de la courbe intensité-potentiel en milieu H_3PO_4 5 M, avec la durée de T_3 : (1) 3 mn, (2) 10 mn, (3) 15 mn, (4) 30 mn; $E_{T_3} = + 0,05$ V.

En appliquant à l'électrode un signal triangulaire, on a pu constater que la réaction considérée n'est pas réversible; en effet, les courbes obtenues ne présentent pas de maximum de courant sur leur partie cathodique. Il doit donc être possible d' obtenir des solutions exemptes de cette impureté après son élimination par un traitement approprié.

Il a déjà été observé [5] qu'il existait en milieu phosphorique une réaction particulière pouvant être supprimée par un traitement à l'eau oxygénée de l'acide utilisé. On a donc tracé les courbes intensité-potentiel dans les mêmes conditions que précédemment, mais après avoir oxydé l'acide phosphorique utilisé par ébullition pendant 2 h avec de l'eau oxygénée à 10 % en volume. Les mesures effectuées immédiatement après ce traitement montrent qu'il y a disparition totale du maximum de courant, la courbe obtenue étant semblable à la courbe 1 de la figure 4. Cependant, l'espèce réductrice réapparaît lentement pour atteindre une concentration limite et il n'est pas possible de l'éliminer définitivement. Des mesures effectuées à différentes températures (entre 25 et 75°C) ont montré que la

vitesse de réapparition de la forme réductrice est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le temps au bout duquel la concentration limite est atteinte est d'environ 6 h à 25°C et d'environ 30 mn à 75°.

Cette étude nous a permis de déterminer la nature de l'espèce réductrice responsable du maximum supplémentaire observé dans les solutions d'acide phosphorique, espèce qui serait de l'acide phosphoreux. La présence de cette espèce peut perturber certaines réactions d'oxydation à la surface des électrodes de platine, en particulier l'oxydation des hydrocarbures saturés qui a lieu à un potentiel assez voisin. D'autre part, l'adsorption de cette substance, étape qui précède son oxydation, peut également gêner l'adsorption des hydrocarbures. Il est donc nécessaire d'éliminer au maximum (l'élimination totale s'étant révélée impossible) cette impureté avant d'entreprendre les études systématiques sur les gaz électroactifs.

Cette étude a permis également de souligner qu'en plus des critères classiques qui déterminent le choix d'un électrolyte dans les générateurs électrochimiques, il faut tenir compte de l'adsorbabilité des constituants du milieu utilisé.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

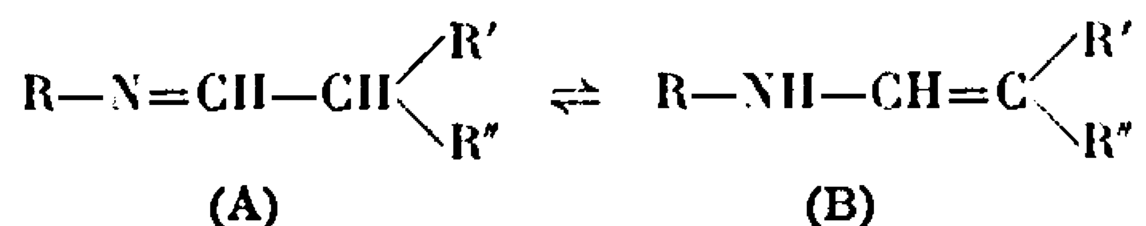
(1) F. Will et C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 258.
(2) M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 42.
(3) S. Gilman, *Electrochem. Acta*, 9, 1964, p. 1025.
(4) S. Trasatti et A. Alberti, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 236.
(5) S. B. Brummer, J. P. Ford et M. Sturmer, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3424.

(J. B., M. B., E. L. : *Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*;
A. A. P. : *U. S. Army Laboratories, Fort Monmouth N. J., U. S. A.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE. — *Application de l'absorption infrarouge de quelques azines et diimines à l'étude de la tautomérie imine ⇄ énamine.* Note (*) de MM. **Armand Lattes, Louis Lafaille, Alain Verdier** et Mme **Raymonde Mathis-Noël**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure de l'absorption infrarouge de la bande C=N de quelques azines et diimines a permis d'étudier la tautomérie imine-énamine et de donner les proportions des deux formes pour quelques imines aromatiques.

Les imines possédant un hydrogène sur le carbone en α du groupement fonctionnel, peuvent exister sous deux formes tautomères (aldimine A et énamine B) d'après l'équilibre :



Cette tautomérie a été mise en évidence pour la première fois, en 1914, par Ch. Moureu et G. Mignonac (1). Depuis, elle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, parmi lesquels nous signalerons plus particulièrement les études en spectrographie infrarouge de E. D. Bergman, E. Zimkin et S. Pinchas (2), N. Bacon et coll. (3), B. Witkop (4), R. Mathis-Noël, P. Puig et P. Bourbon (5).

Nous avons étudié quelques imines de formule générale :



dont les constantes sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

R.	Constantes physiques.		ν(cm⁻¹) (sol. dans CCl₄). C=C.	C=N.	NH.	
1. p-CH_3O....	É$_3$ 112°	n_D^{25} 1,5357	–	1652	–	(*)
2. p-C_2H_5O...	É$_{1,5}$ 107	F 30-32°	Épaulement à 1680-1684	1652	–	(*)
3. p-CH_3......	É$_3$ 100-101°	n_D^{25} 1,532	1681	1654	3 440	(*)
4. H.........	É$_2$ 78°	1,553	1682	1654	3 440	(7)

(*) A notre connaissance les composés 1, 2, 3 n'avaient pas été synthétisés.

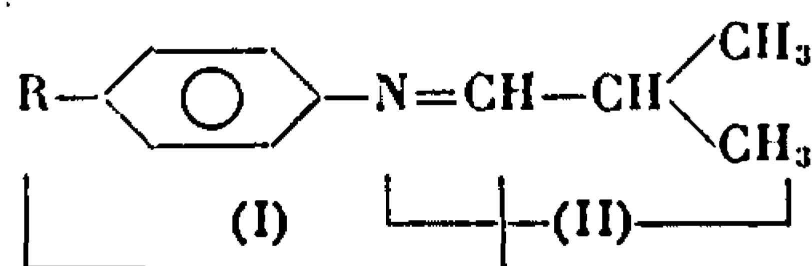
Le spectre d'absorption infrarouge du composé 1 montre qu'il existe sous la forme aldimine seule (on observe une bande intense $\nu_{C=N}$ à 1652 cm^{-1}, mais pas de bandes de vibration $\nu_{C=C}$ et ν_{NH}). Ceci est confirmé par le spectre de résonance magnétique nucléaire; les signaux les plus caractéristiques de ce spectre apparaissent respectivement (déplacements chimiques comptés en 10^{-6} vers les champs faibles par rapport au T. M. S.) à $7,12.10^{-6}$ (doublet du proton iminique N=CH) (J = 4 c/s, intensité correspondant

à 1 proton), à $6,4\text{-}7.10^{-6}$ (signaux correspondant au système A_2B_2 des quatre protons aromatiques), à $3,68.10^{-6}$ (singulet du groupement CH_3 du méthoxyle), à $2,49.10^{-6}$ (massif du proton de groupement isopropyle couplé avec les deux groupements méthyles et le proton iminique), $1,14.10^{-6}$ (doublet correspondant aux deux méthyles équivalents couplés avec le proton isopropylique (J = 7 c/s intensité correspondant à 6 protons).

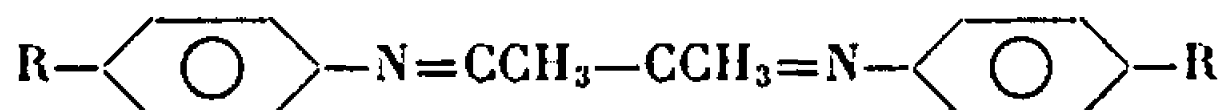
Les spectres des autres composés présentent, à côté de la bande de vibration $\nu_{C=N}$, les bandes $\nu_{C=C}$ (vers 1680 cm^{-1}) et ν_{NH} (vers 3 400 cm^{-1}) correspondant à la forme énamine.

La mesure de l'intensité intégrée de la bande d'absorption $\nu_{C=N}$ dans ces imines et dans quelques azines et diimines étudiées par ailleurs ([6]) nous a permis de déterminer le pourcentage de chaque forme existant à l'équilibre.

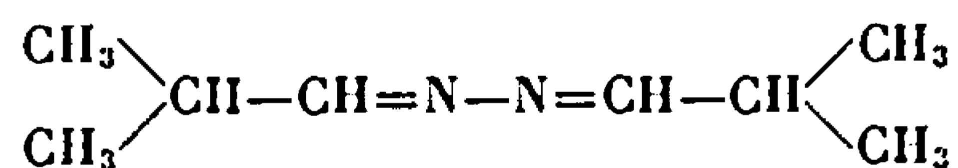
Considérons une de ces imines :



Nous voyons que la partie (I) de la molécule peut être assimilée à la moitié d'une diimine qui aurait pour formule :



De la même façon, la partie (II) de la molécule correspond à la moitié de l'azine de formule :



Appelons A et B respectivement les intensités des bandes d'absorption dues aux groupements C=N des diimines et des azines.

Nous pouvons supposer que l'intensité C de la bande $\nu_{C=N}$ de l'imine aura pour valeur la moitié (car il n'y a qu'une bande C=N) de la moyenne arithmétique entre l'intensité de la diimine et de l'azine, ce qu'on peut écrire

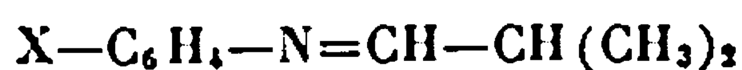
$$C = \frac{1}{2} \times \frac{A+B}{2}.$$

Nous avons mesuré expérimentalement :

a. l'intensité A de la bande d'absorption C=N de l'isobutyraldazine : $(CH_3)_2CH-CH=N-N=CH-CH(CH_3)_2$;

b. l'intensité B de la bande d'absorption $\nu_{C=N}$ dans les diimines de formule générale : $X-C_6H_4-N=CCH_3-CCH_3=N-C_6H_4-X$ (les diimines étudiées sont les dérivés du diacétyl $Ar-N=CCH_3-CCH_3=N-Ar$ et non du glyoxal, ces derniers n'ayant pu être synthétisés);

c. l'intensité C de la bande $\nu_{C=N}$ dans les imines :



L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau II.

TABLEAU II.

Imine $R—C_6H_4—N=CHCH\langle^{CH_3}_{CH_3}$.	Azine $A_{(C=N)}$.	Diimine $B_{(C=N)}$.	Imine $C_{(C=N)}$ théorie.	Imine $C_{(C=N)}$ expér.	% forme imine.	*p*Ka de l'amine.
I. CH_3O..........	0,915	1,925	0,71	0,707	100	5,29
II. C_2H_5O.........	0,915	–	–	0,71	95	5,25
III. CH_3............	0,915	2,06	0,79	0,52	65	5,07
IV. H.............	0,915	2,29	0,81	0,50	60	4,60

Nous voyons que, pour l'imine de la *p*-anisidine (I), l'accord entre la valeur calculée $[C = (A + B)/4]$ et l'intensité mesurée expérimentalement est très bon.

Nous avons par conséquent admis que, pour les trois autres composés, le rapport de l'intensité mesurée expérimentalement, à l'intensité calculée, de la bande d'absorption $\nu_{C=N}$, nous donne le pourcentage de forme imine dans le mélange.

Les résultats montrent qu'il y aurait environ 40 % de forme énamine dans le cas du dérivé phényle [ce résultat est en accord avec les conclusions de K. von Auwers et H. Wunderling ([7]) : 35 % dans le cas du dérivé *p*-tolyle, très peu dans le cas du dérivé *p*-éthoxyphényle].

En ce qui concerne ce dernier composé, la spectrographie de R. M. N. ne montre que la présence de forme imine. La sensibilité de cette méthode étant de l'ordre de 5 %, on peut penser très raisonnablement que la proportion d'énamine est inférieure à cette valeur.

La proportion de forme imine paraît croître avec le *p*Ka de l'amine de départ. La *p*-anisidine (*p*Ka 5,29) donne un composé exempt de forme énamine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Synthèse des imines.* — Dans un ballon, on met en solution dans le toluène l'amine (0,1 mole) et l'aldéhyde (0,1 mole); on adapte un séparateur à eau surmonté d'une colonne à reflux et l'on chauffe. La réaction demande 2 à 3 h. Par distillation on isole l'imine avec un rendement de l'ordre de 70 %. Les aldimines obtenues (tableau I) sont en général peu stables, sauf celles qui correspondent aux *p*-méthoxy et *p*-éthoxy anilines. Les autres composés étant rapidement hydrolysés, les indices de réfraction donnés dans le tableau I sont purement indicatifs; cependant tous les produits, aussitôt après leur distillation, présentent par chromatographie en phase gazeuse, un pic unique et symétrique.

Spectrographie. — Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 125 à double faisceau.

Les intensités intégrées des bandes d'absorption ont été mesurées par pesée de la partie comprise sous la courbe

$$\int_{\nu_{max}-50\,cm^{-1}}^{\nu_{max}+50\,cm^{-1}} \frac{1}{Cl} \operatorname{Log}_e \frac{I_0}{I}\, d\nu,$$

elles sont exprimées en 10^7 mole^{-1}.cm.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés au moyen d'un appareil « Varian » modèle A 60 de fréquence 60 Mc. La référence utilisée est le tétraméthylsilane ($\delta = 0$).

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) Ch. Moureu et G. Mignonac, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1395.

(2) E. D. Bergmann, E. Zimkin et S. Pinchas, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 168-191.

(3) N. Bacon, A. J. Boulton, R. T. C. Browlee, A. R. Katritsky et R. D. Topson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5230-5233.

(4) B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2873-2882.

(5) Mme R. Mathis-Noël, P. Puig et P. Bourbon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1252.

(6) L. Lafaille, *Thèse de Doctoral de Spécialité*, Toulouse, 1967.

(7) K. von Auwers et H. Wunderling, *Ber.*, 64, 1931, p. 2748-2767; *Ibid.*, 65, 1932, p. 70-86.

(Département de Chimie de l'I.N.S.A.T.,
avenue de Rangueil
et *Laboratoire de Chimie physique II,*
Nouvelle Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence, par la mesure d'intensités intégrées, d'un couplage entre les carbonyles d'imides et d'anhydrides cycliques : estimation de l'angle entre les vibrateurs couplés.* Note (*) de MM. **Christian Fayat** et **André Foucaud**, présentée par M. Jean Lecomte.

Une relation simple permet de rendre compte de l'allure des spectres infrarouge observés dans la zone des bandes carbonyles des imides et anhydrides cycliques. En outre, elle conduit à une estimation satisfaisante de l'angle entre les carbonyles.

Les spectres des imides (1 *a*) et des anhydrides (1 *b*) présentent généralement deux bandes d'absorption dans la zone 1700-1850 cm^{-1} (en solution dans CCl_4), dont l'écartement et le rapport des intensités varient avec la nature de l'hétéroatome X et surtout, pour X donné, avec la taille du cycle (1).

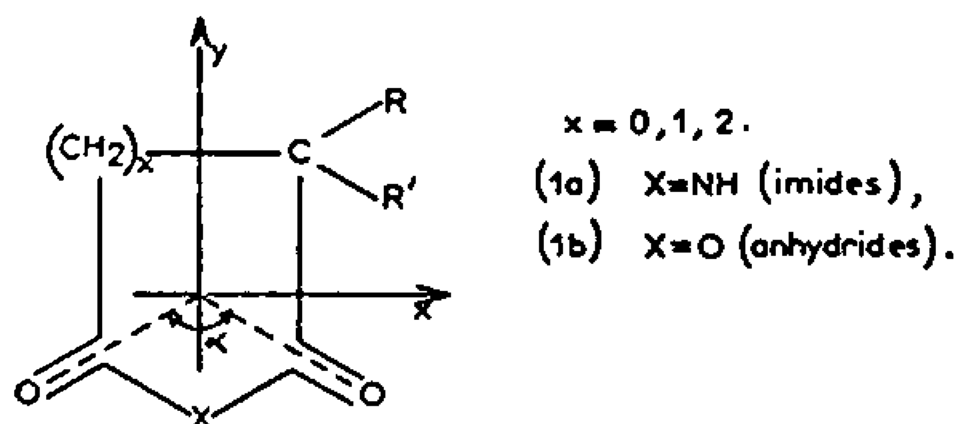


Fig. 1

Ces deux bandes sont attribuées à la vibration antisymétrique (de faible fréquence ν_1 et de forte intensité A_1) et à la vibration symétrique [de fréquence plus élevée ν_2 et de faible intensité A_2 (2)]. Quand on passe d'un cycle à un autre, on observe des variations concomitantes de A_1 et A_2, ce qui est déjà une preuve de la contribution des deux vibrateurs carbonyles aux valeurs de A_1 et A_2.

Formulons l'hypothèse d'un groupe CO—X—CO plan et supposons, en première approximation, que les deux groupements carbonyles ne sont pas perturbés par le reste de la molécule, sauf en ce qui concerne l'angle α (*fig.* 1).

Soient μ et dr respectivement le moment et la variation de longueur de la liaison carbonyle; la composante active du moment de transition sera $2\,(\partial\mu/\partial r)\,dr \sin(\alpha/2)$ dans la vibration antisymétrique et $2\,(\partial\mu/\partial r)\,dr \cos(\alpha/2)$ dans la vibration symétrique.

Ceci impose, entre les intensités intégrées, la relation

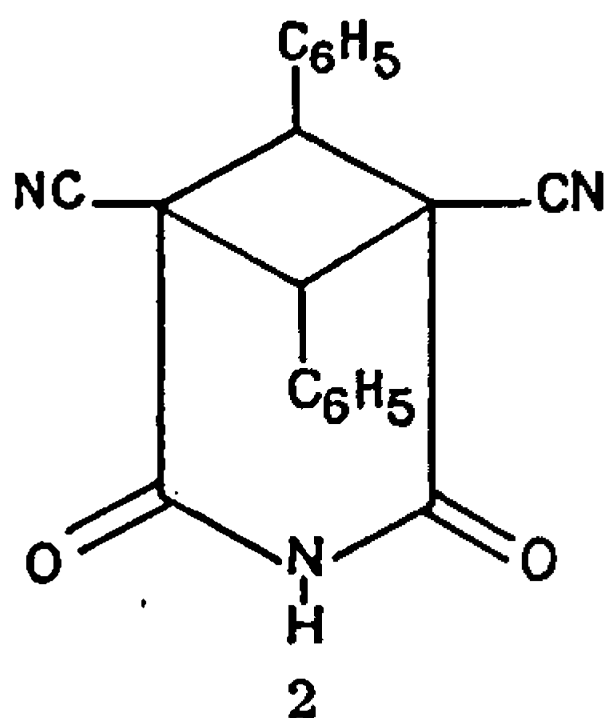
$$(a) \qquad \frac{A_1}{A_2} = \text{tg}^2\frac{\alpha}{2}.$$

D'après cette relation, le rapport A_1/A_2 doit varier avec les dimensions du cycle. L'expérience confirme ces prévisions.

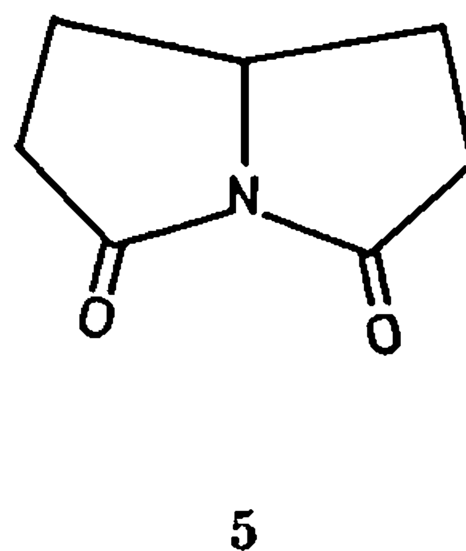
TABLEAU I.

Composés...	1 *a*.			1 *b*.		
	A_1/A_2.	α(*).	α(**).	A_1/A_2.	α(*).	α(**).
$x = 0$.......	750	175°	–	–	–	–
$x = 1$.......	8 (***)	140	136° (*b*)	6	135°	130° (*f*)
$x = 2$.......	1,65 (*c*)	104	115 (*e*)	2,1	111	–
	2,4 (*d*)	114	–	–	–	–

(*) Calculé d'après la relation (*a*).
(**) Mesuré par diffraction des rayons X.
(***) Valeur moyenne.
(*b*) Succinimide (3).
(*c*) α, α-diphénylglutarimide.
(*d*) Mesuré sur le composé 2.
(*e*) Mesuré sur l'α-phényl α-éthyl α'-iodoglutarimide (4).
(*f*) Anhydride succinique (5).



2



5

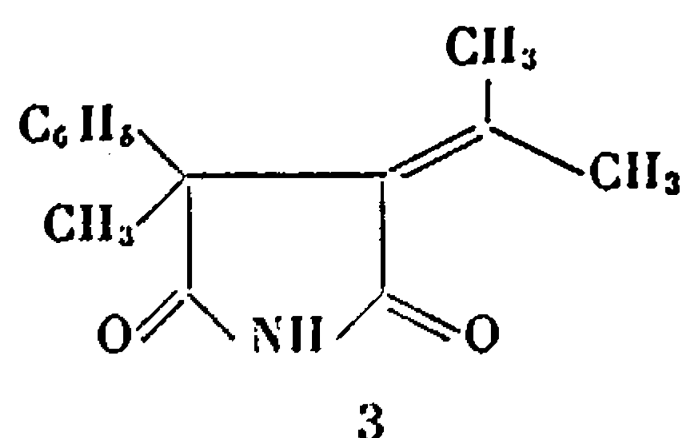
Les angles α, déduits des mesures de diffraction des rayons X, sont très voisins de ceux obtenus par la relation (*a*).

On déduit de l'examen de ces résultats que la diminution du rapport A_1/A_2 dans les anhydrides et imides glutariques, par rapport aux anhydrides et imides succiniques, pourrait s'interpréter principalement par une diminution de l'angle α, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer un défaut de planéité du groupement CO—X—CO [(6), (7)].

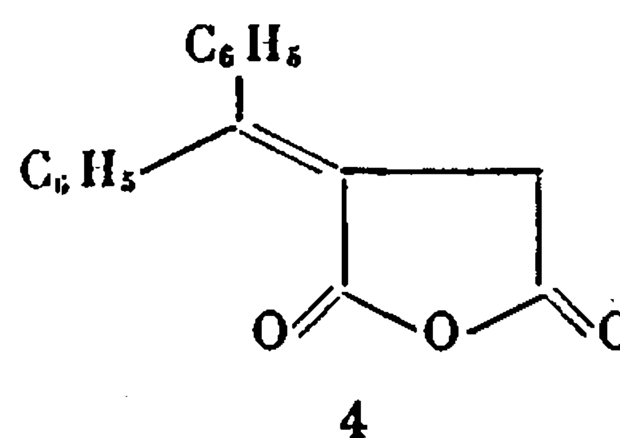
Si une substitution provoque une légère variation de α, A_1, qui est proportionnel à $\sin^2(\alpha/2)$ et A_2, qui est proportionnel à $\cos^2(\alpha/2)$, doivent varier en sens inverse.

Il résulte, aussi, de la formule (*a*) que l'intensité A_2 doit être beaucoup plus sensible à cette modification que l'intensité A_1 de la vibration antisymétrique, dans les imides et anhydrides succiniques. En effet, $\Delta A_1/A_1$ est proportionnel à $\text{cotg}(\alpha/2)$ et $\Delta A_2/A_2$ est proportionnel à $\text{tg}(\alpha/2)$. Nous en déduisons que $\Delta A_2/A_2$ doit être environ 8 fois plus grand que $\Delta A_1/A_1$, puisque α est voisin de 140°. Le comportement des composés 3 et 4 peut s'interpréter en admettant que le substituant alcoyl-

idène entraîne essentiellement une variation de α et ne modifie pas trop la distribution électronique sur le groupement CO—X—CO.



3



4

TABLEAU II.

Composés.......	ν_1 (cm^{-1}).	ν_2 (cm^{-1}).	$\Delta\nu$.	A_1 (*).	$100\times\frac{\Delta A_1}{A_1}$ (%).	A_2.	$100\times\frac{\Delta A_2}{A_2}$ (%).
1 *a*, R = C_6H_5, R' = CH_3.. (x = 1)	1735	1789	54	8,3	—13	0,95	+105
3..................	1729	1771	42	7,2		1,95	
1 *b*, R = R' = C_6H_5....... (x = 1)	1794	1873,5 1862 é	79,5	5,8	— 9	1,19**	+ 97
4..................	1783,5	1855 1843 é	71,5	5,3		2,35**	

(*) Une unité d'intensité : 10^4 mole^{-1}.l.cm^{-2}.
(**) Valeur approchée.

Dans la mesure où le groupement CO—N—CO est plan dans la dioxo-3.5-pyrrolizidine 5, pour laquelle $A_1 = 2,0$ ($\nu_1 = 1720$ cm^{-1}) et $A_2 = 5,7$ ($\nu_2 = 1790$ cm^{-1}), la relation (*a*) donne, pour α, une valeur de 60° tout à fait vraisemblable.

En conclusion, les mesures d'intensités intégrées dans les hétérocycles comportant l'enchaînement CO—N—CO ou CO—O—CO donnent des renseignements relativement précis sur la forme des molécules et tout particulièrement sur l'angle formé par les deux groupements carbonyles.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) C. FAYAT, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1967.
(2) G. ADEMBRI, G. SBRANA et S. CALIFANO, *La Ricerca Scientifica*, 3, 1963, p. 431.
(3) R. MASON, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 405.
(4) M. BONAMICO, F. COPPOLA et G. GIACONNELLO, *Gazz. Chim. ital.*, 91, 1961, p. 193.
(5) S. BIAGINI et M. CANNAS, *Rendic. Chimica*, 8, 1965, p. 1518.
(6) J. T. EDWARD et K. A. TERRY, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3527.
(7) R. J. W. LE FÈVRE et A. SUNDARAM, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4009.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la décomposition d'une mince couche d'oxyde semi-transparente formée sur un alliage de nickel.* Note (*) de MM. **Franc Vodopivec** et **Lado Kosec**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a examiné, à l'aide d'un microscope à platine chauffante, la formation et la décomposition d'une mince couche d'oxyde semi-transparente produite à la surface d'un alliage nickel-chrome-carbone au cours d'un recuit isotherme, dans une atmosphère d'azote-hydrogène.

Ces examens ont été faits au cours d'une étude sur le processus de fusion d'un alliage de nickel contenant 8,5 % de chrome et 1,2 % de carbone, effectuée à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Cet alliage avait été préparé par fusion sous vide dans un four à induction, à partir de nickel Mond, de chrome électrolytique et de graphite. Les échantillons cylindriques utilisés, de 5 mm de diamètre et de 8 mm de hauteur, étaient polis à l'alumine sur une de leurs bases. Ils étaient suspendus dans la platine chauffante au moyen du couple platine-platine rhodié servant à mesurer la température. L'atmosphère du recuit était un mélange desséché comprenant 83 % d'azote et 17 % d'hydrogène.

Chaque échantillon subissait d'abord un recuit de 20 mn à 1100°C, au cours duquel les joints des grains étaient révélés par attaque thermique; puis sa température était ensuite abaissée en quelques minutes à 780°C.

Les examens effectués ont montré qu'à cette température, il se forme très rapidement (en quelques dizaines de secondes) une couche d'oxyde gris bleu clair semi-transparente (*fig.* 1), à la surface des échantillons. Mais la couche d'oxyde formée à une température environ 15°C plus basse a une couleur gris sombre et paraît notablement plus épaisse.

Il n'a jamais été possible de conserver la pellicule semi-transparente intacte jusqu'à la température ordinaire, ce qui a empêché d'en déterminer la composition. On peut cependant penser que cette pellicule constitue le film polycristallin primaire, dont l'existence a été signalée par Bénard et coll. ([1]), et qui pourrait être un oxyde mixte de nickel et de chrome.

En élevant légèrement la température au-dessus de 780°C, on observe une décomposition de la pellicule qui est vraisemblablement due à une modification du potentiel de l'oxygène dans le mélange gazeux.

Cette décomposition est trop rapide à 815°C pour qu'on puisse la photographier avec les moyens dont nous disposions. Mais elle est plus lente à 800°C et les micrographies prises à cette température (*fig.* 1) permettent d'observer les divers stades de la décomposition; celle-ci commence après

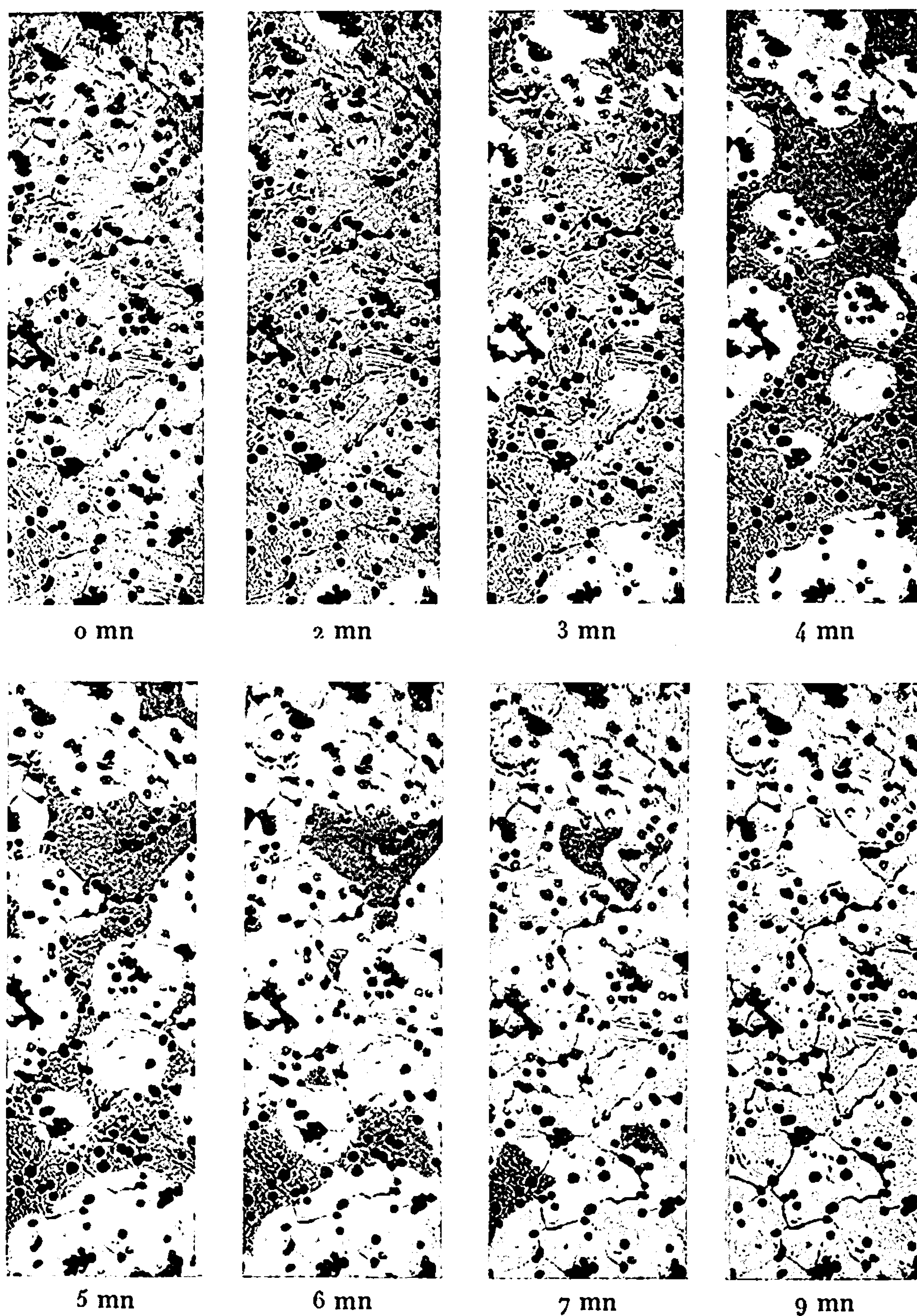


Fig. 1 (G × 200). — Progression de la décomposition
de la pellicule d'oxyde semi-transparente à 800°C.

un temps d'incubation d'une durée inférieure à une minute, à partir du moment où la température a été stabilisée.

L'examen des micrographies montre que :

— les points d'amorçage de la réaction sont dans la plupart des cas les bords des particules de graphite, et plus rarement les joints des grains;

parfois l'amorçage a lieu au milieu d'un grain sans qu'on puisse au microscope distinguer d'hétérogénéité visible en ce point de la structure ;

— sur une même plage, on a observé 23 points d'amorçage pendant la 1re et la 2e minute, 5 pendant la 3e et 2 pendant la 4e. La moitié de la pellicule était alors décomposée;

— la décomposition de la pellicule d'oxyde n'est accompagnée d'aucune modification de l'aspect de la surface du métal sous-jacent, décelable au microscope.

La formation et la décomposition de la pellicule d'oxyde peuvent être reproduites plusieurs fois de suite, à condition d'effectuer des recuits intermédiaires à 1100°C.

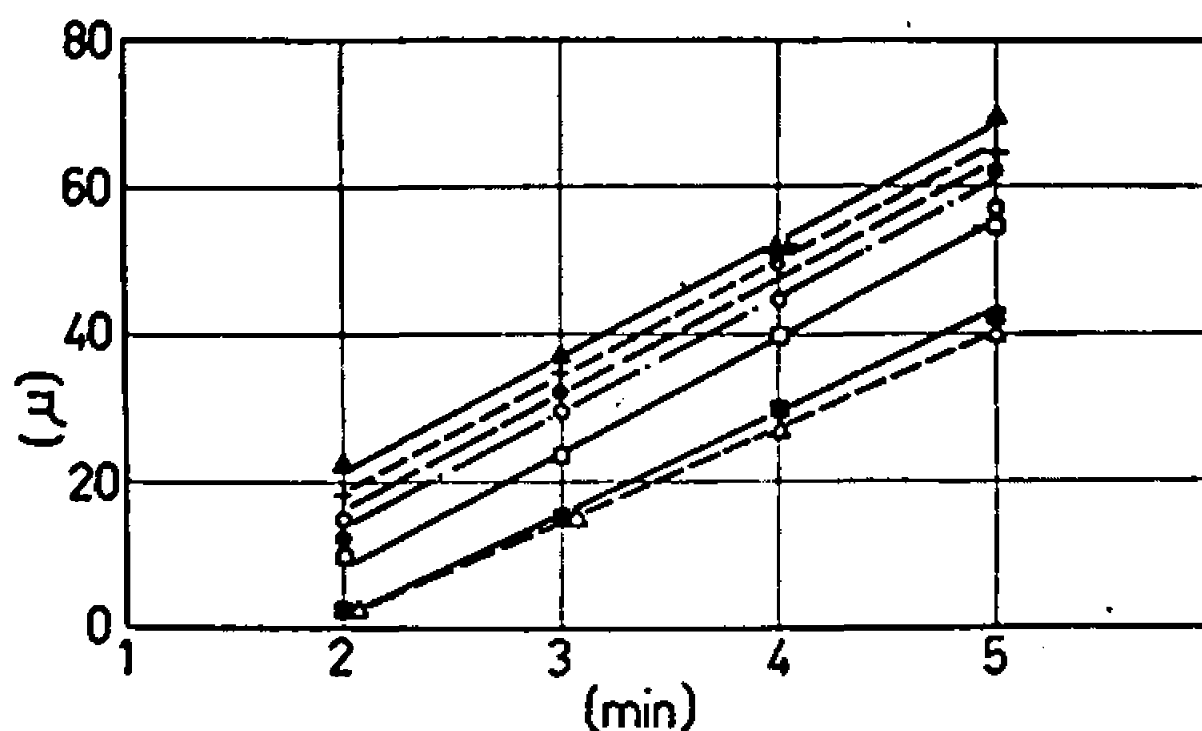


Fig. 2. — Variation du diamètre moyen des zones de la pellicule d'oxyde décomposées en fonction de la durée de la réaction à 800°C.

Le diamètre moyen des zones où l'oxyde est décomposé augmente proportionnellement au temps, jusqu'à ce que les bords de ces zones se touchent (*fig.* 2). Ceci semblerait indiquer que la réduction de l'oxyde se produit aux limites de ces zones.

Si nous admettons, cette hypothèse, la quantité d'oxyde décomposée au cours du temps, appréciée par la variation de l'aire qu'il recouvre, doit être proportionnelle à la longueur du contour de ces zones, c'est-à-dire à leur diamètre moyen; elle varie donc linéairement avec le temps :

$$(1) \qquad \frac{dS}{dt} = kt, \qquad \text{d'où} \qquad S = k_1 t^2 + k_2,$$

S, surface de pellicule décomposée; t, durée de la réaction; k_1 et k_2, constantes,

La figure 3 montre la courbe de cinétique de la réaction obtenue par planimétrie (surface des particules de graphite déduite).

Si l'on trace la courbe obtenue en coordonnées paraboliques, on constate qu'elle est formée de deux tronçons sensiblement linéaires raccordés par un coude.

La première droite correspond à la relation (1) indiquée ci-dessus; la deuxième, qui correspond à la cinétique après que les zones décomposées

sont devenus jointives, peut être représentée par une relation de la forme

$$S = k_3 t^{\frac{1}{2}} + k_4.$$

Il serait toutefois nécessaire d'effectuer des essais complémentaires pour vérifier cette deuxième relation, qui rend compte du fait que du moment où les zones se rejoignent, la vitesse de réaction décroît en fonction du temps par suite de la diminution de la longueur du contour des îlots d'oxydes qui subsistent.

L'observation à la platine chauffante, de la surface d'un alliage de nickel contenant du chrome et du carbone a montré qu'au cours d'un chauffage vers 800°C, il se formait rapidement sur celle-ci une couche d'oxyde semi-transparente, d'apparence nettement différente de celle qui apparaît à une

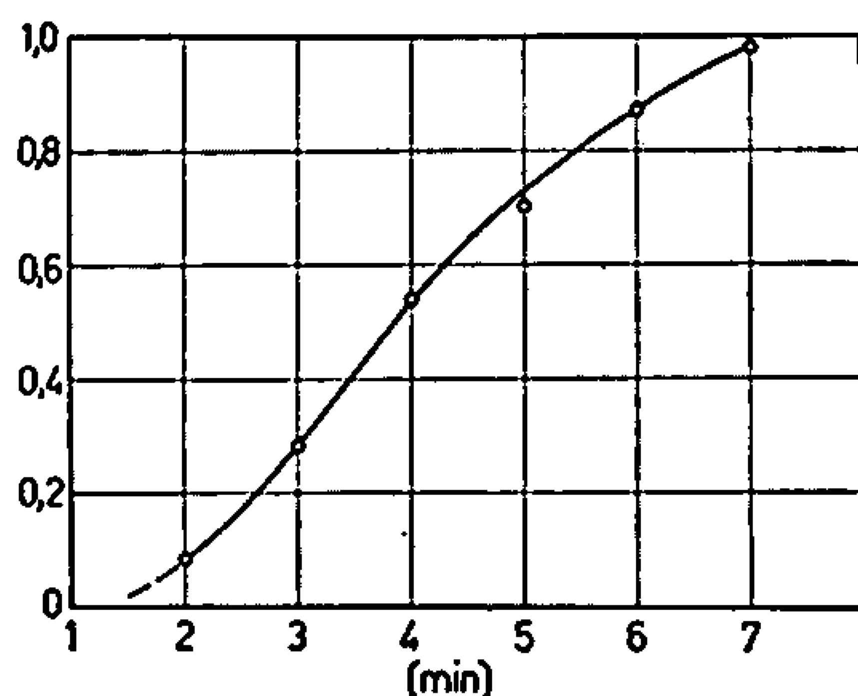


Fig. 3. — Cinétique de la décomposition de la pellicule d'oxyde semi-transparente à 800°C. En ordonnée, figure le rapport de l'aire des zones où l'oxyde est décomposé à l'aire totale de l'échantillon.

température légèrement plus basse. Cette couche correspond à l'existence d'un phénomène étroitement lié au potentiel d'oxydation de milieu gazeux, car elle se décompose dès qu'on élève légèrement la température. Cette décomposition ne se fait pas suivant l'interface en contact avec l'atmosphère, mais suivant le bord des zones d'oxyde ainsi formé. Il n'est pas non plus possible de conserver intacte cette couche au cours du refroidissement jusqu'à l'ambiante. Cette pellicule paraît donc correspondre à un stade très transitoire du phénomène d'oxydation.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) J. Benard, F. Gronlund, J. Oudar et M. Duret, *Z. Elektroch.*, 63, n° 7, 1959, p. 799.

(*Institut de Métallurgie, Lepipol 11, Ljubljana, Yougoslavie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transition des microdéformations aux macrodéformations dans le fer et l'acier doux* [1]. Note [*] de M. **Jacques Gouzou**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un essai de traction dans lequel la tension croît linéairement présente, à partir d'une certaine tension seuil, des microdéformations obéissant à une loi parabolique. Cette loi correspond d'abord à une parabole d'ordre 2, puis se transforme progressivement en une parabole d'ordre plus élevé conduisant aux déformations macroscopiques. Cette loi expérimentale peut s'expliquer entièrement par l'entrée en action progressive d'un processus générateur de dislocations agissant aux joints des grains.

Il est bien connu qu'un essai de traction sur un polycristal de fer ou d'acier doux montre, avant la limite élastique macroscopique, des déformations plastiques très petites, dites microdéformations. Dans un essai où la tension croît linéairement, on observe, à partir d'une certaine tension seuil σ_0, des microdéformations obéissant à une loi parabolique. Cette loi correspond d'abord à une parabole d'ordre 2, puis elle se transforme progressivement en une parabole d'ordre plus élevé et conduit finalement aux déformations associées à la limite élastique macroscopique.

Deux théories ont été proposées pour expliquer la loi parabolique d'ordre 2, la première basée sur l'activité de sources de Frank-Read dans un certain nombre de grains [2], la deuxième sur la formation des dislocations aux joints des grains [3]. Plus récemment, on a proposé une théorie s'étendant au-delà de la loi parabolique d'ordre 2, et axée sur la méthode de calcul statistique d'Afanasev [4].

L'explication que nous proposons ici, basée sur la formation des dislocations aux joints des grains [5], couvre la totalité de la loi parabolique.

Nous admettons que la tension σ_0 correspond à l'entrée en action du mécanisme générateur de dislocations. Soit σ la tension à un moment donné de l'essai ($\sigma > \sigma_0$) : certains joints ont émis des dislocations et le polycristal comporte donc des grains microdéformés. Nous évaluons d'abord la proportion des grains microdéformés à ce moment de l'essai. Soit un plan de glissement orienté à 45° de l'axe de traction. Dans ce plan, une surface unitaire comporte une certaine longueur de joints, égale à $2{,}15/d$, d étant le diamètre du grain. Les joints compris dans cette section unitaire n'ont pas tous une orientation qui leur permettrait de jouer le rôle de sources : nous admettons que la longueur de joints susceptibles de jouer le rôle de sources peut s'évaluer à $1/d$. Si l_1 est la longueur de joints agissant comme sources à la tension σ, il est intéressant d'utiliser la variable sans dimensions $l_1 d$, qui vaut zéro si $\sigma = \sigma_0$, et un si tous les joints susceptibles d'agir comme sources sont actifs. Si nous donnons un accroissement de tension $\Delta\sigma$, la longueur de joints-sources s'accroît de Δl_1. Nous admettons que Δl_1 est proportionnel à $\Delta\sigma$, et inversement proportionnel à l'énergie nécessaire à la mise en action d'une unité de longueur

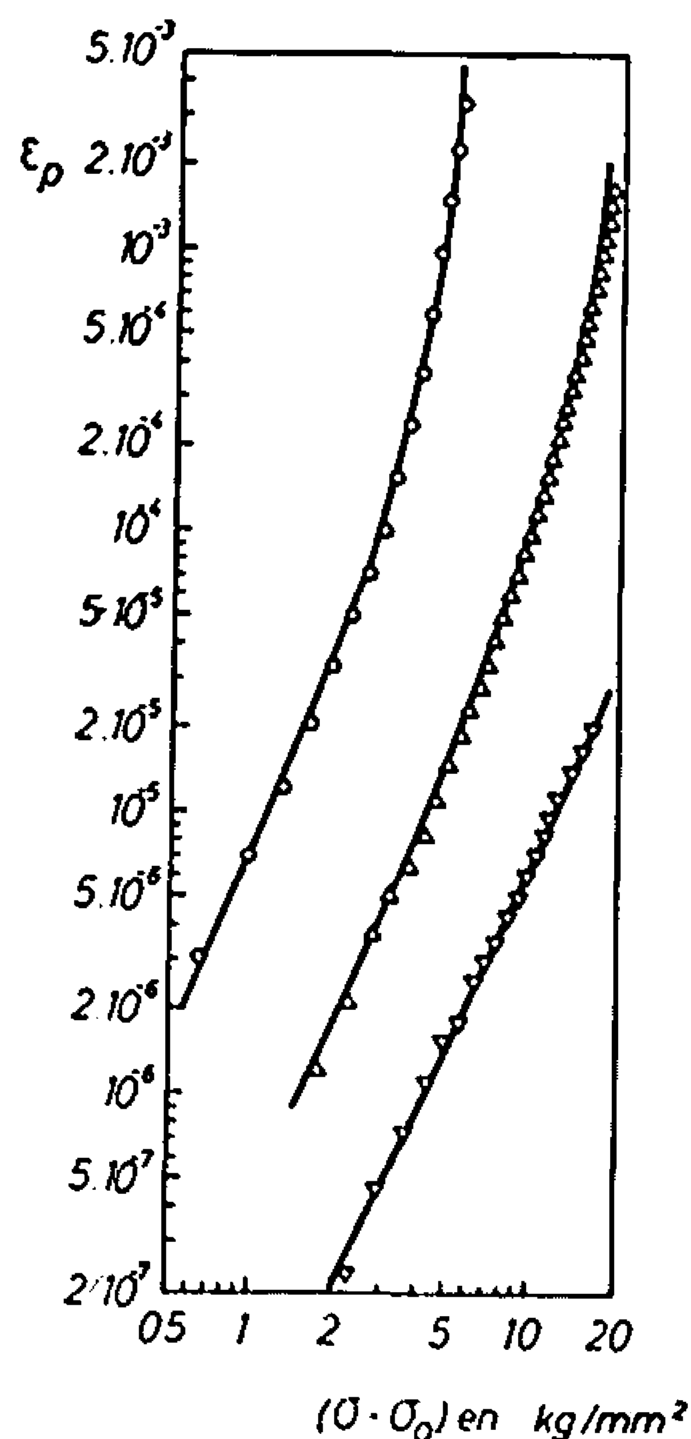
du joint-source. Si cette énergie est proportionnelle à la densité linéaire en atomes interstitiels dans le joint, c'est-à-dire, selon (⁶), proportionnelle à $d^{1/2}$:

$$\Delta l_1 = \frac{k_1}{d^{\frac{1}{2}}}\Delta\sigma, \tag{1}$$

k_1 étant une constante appropriée. Si nous posons $C_1 = k_1 d^{1/2}$, la relation (1) conduit à

$$l_1 d = C_1(\sigma - \sigma_0). \tag{2}$$

L'apparition de nouvelles dislocations diminue la contrainte tangentielle dans les grains situés de part et d'autre d'un joint-source. Nous admettons que le plan de glissement comporte des obstacles situés à une



Loi parabolique de microdéformations observée dans un essai où la tension croit linéairement :

○ pour un fer pur;
△ pour un acier doux;
▽ pour un acier bainitique.

et loi théorique correspondant à la relation (8) dans chacun des trois cas.

distance l de la source, et que les dislocations parcourent une certaine fraction de cette distance : $k_2 l$ $(0 < k_2 < 1)$.

Si le joint-source émet n dipôles de dislocations suivant le schéma proposé en (5), la contrainte tangentielle dans un grain microdéformé vaut

$$\frac{\sigma}{2} - \frac{n k_2 l b G}{d w}, \tag{3}$$

b étant le vecteur de Burgers, G le module de cisaillement, et w la distance séparant deux plans de glissement actifs ($\sim 10^{-4}$ cm).

Les dislocations émises par le joint-source exercent les unes sur les autres des interactions qui s'opposent à l'émission de nouvelles dislocations. L'étude de ces interactions permet de calculer n :

$$n = \frac{\pi(1-\nu)\, l(\sigma - \sigma_0)}{k_3 b G}, \tag{4}$$

ν étant le coefficient de Poisson et k_3 une constante voisine de 2,4.

Cette relation ne vaut que si le joint-source est isolé dans le polycristal. S'il se trouve à proximité immédiate d'un autre joint-source déjà en activité, l'émission des dislocations sera facilitée par la présence des dislocations émises par le premier joint. La relation (4) doit donc être modifiée en tenant compte de la probabilité qu'un joint-source soit isolé dans le polycristal. Cette probabilité vaut un au début de la microdéformation, c'est-à-dire si $l_1 d = 0$, et zéro au moment où $l_1 d = 1/2$; en effet, si les joints-sources actifs sont répartis uniformément, il est impossible d'introduire à ce moment un nouveau joint-source isolé. Nous admettons que cette probabilité varie linéairement avec $l_1 d$. Nous la représentons donc par l'expression $(1 - 2\, l_1 d)$, que nous introduisons au dénominateur de (4) pour exprimer que n tend à croître de manière cataclysmique quand la longueur de joints-sources tend vers la valeur critique : $l_1 = 1/2\, d$:

$$n = \frac{\pi(1-\nu)\, l(\sigma - \sigma_0)}{k_3 b G [1 - 2 C_1 (\sigma - \sigma_0)]}. \tag{5}$$

La contrainte tangentielle dans un grain non microdéformé vaut

$$\frac{\sigma}{2} + (1+\nu)\, G \varepsilon_p, \tag{6}$$

ε_p étant la microdéformation. En établissant le bilan des contraintes tangentielles, nous obtenons

$$\frac{\sigma}{2} = l_1 d \left\{ \frac{\sigma}{2} - \frac{k_2 \pi (1-\nu)\, l^2 (\sigma - \sigma_0)}{k_3 d w [1 - 2 C_1 (\sigma - \sigma_0)]} \right\} + (1 - l_1 d) \left[\frac{\sigma}{2} + (1+\nu)\, G \varepsilon_p \right], \tag{7}$$

ce qui donne

$$\varepsilon_p = \frac{C_1 C_2 (\sigma - \sigma_0)^2}{E [1 - C_1 (\sigma - \sigma_0)] [1 - 2 C_1 (\sigma - \sigma_0)]}, \tag{8}$$

en posant

$$C_2 = \frac{2 k_2 \pi (1-\nu)\, l^2}{k_3 d w}, \tag{9}$$

E étant le module de Young.

Dans un métal pur à gros grains, les relations (4), (5) et (9) ne sont plus valables, mais la relation (8) l'est toujours. Dans ce cas : $C_2 = 1$.

La relation (8) se confond pratiquement avec une parabole d'ordre 2 si $(\sigma - \sigma_0)$ est suffisamment petit. La transition des micro aux macro-

déformations correspond au moment où le facteur $[1 - 2C_1(\sigma - \sigma_0)]$ s'annule. La condition de nullité de ce facteur conduit à la limite élastique macroscopique σ_{el}

$$\sigma_{el} = \sigma_0 + \frac{1}{2k_1} d^{-\frac{1}{2}}, \qquad (10)$$

c'est-à-dire à la loi de Petch.

La figure montre, à titre d'exemple, les microdéformations observées dans un fer, un acier doux et un acier bainitique, en même temps que les lois théoriques correspondant à la relation (8) dans chacun des trois cas. L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

(*) Séance du 24 juillet 1967.
(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.
(2) N. Brown et K. F. Lukens, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 106.
(3) J. Gouzou et J. M. Dorlot, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1193.
(4) J. Man, M. Holzmann et B. Vlach, *Phys. Stat. Sol.*, 19, 1967, p. 543.
(5) J. Gouzou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3402.
(6) J. Gouzou, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 785.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Abbaye du Val-Benoît, Liège, Belgique.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'identification de cristaux de siliciure* Fe_3Si *formés dès les premiers instants de la cémentation en phase gazeuse du fer par le silicium.* Note (*) de MM. Gilbert Monnier, Raymond Rivière, René Borrelly et Sylvain Audisio, transmise par M. Marcel Prettre.

A 1030°C, les premiers instants de la cémentation du fer par un mélange des chlorures de silicium II et IV sont observés et analysés. Nous notons l'apparition de cristaux de siliciure Fe_3Si qui croissent en nombre et en volume jusqu'à recouvrir entièrement le grain du métal de base.

La cémentation du fer par le silicium peut être réalisée de différentes façons : par électrolyse [1], à l'aide d'un cément solide [2] ou en phase gazeuse à partir d'un halogénure de silicium [3]. Cette dernière méthode fait intervenir les composés halogénés du silicium : les chlorures de silicium II et IV; dès 800°C une réaction chimique de transport se développe à la surface de l'échantillon de fer. Selon E. Fitzer [4] entre 900 et 1200°C le siliciure cubique simple FeSi se forme dès les premiers instants puis se transforme ensuite par diffusion intermétallique en siliciure cubique faces centrées Fe_3Si. C'est cette hypothèse que nous nous proposons de vérifier.

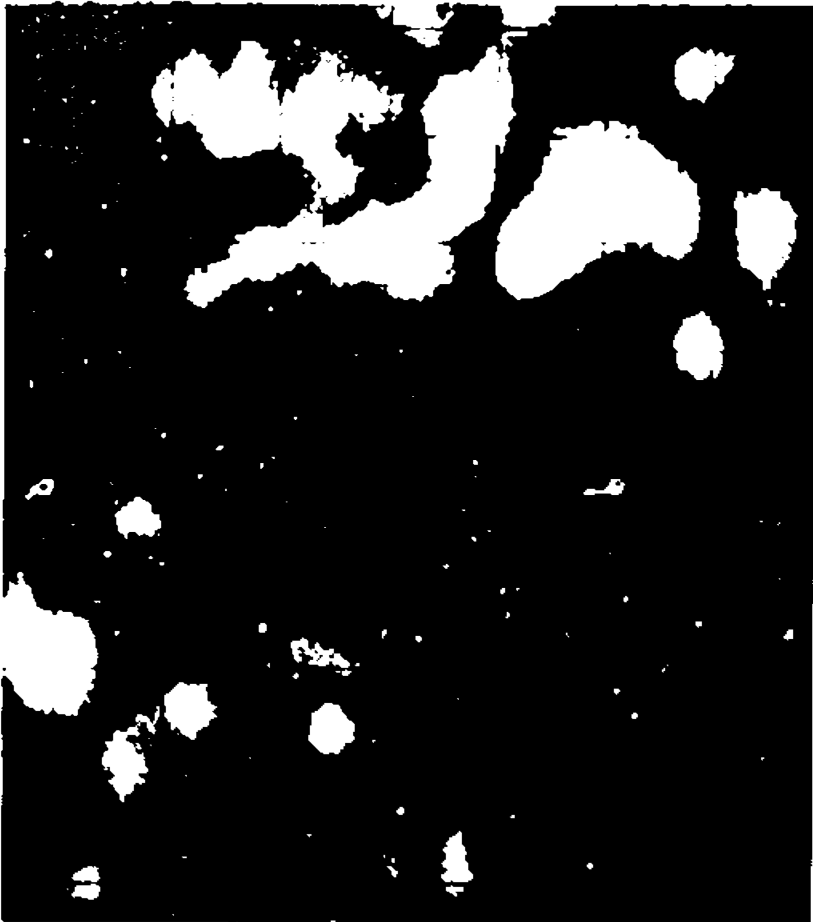
Le dispositif expérimental comprend deux parties : un saturateur qui contient du chlorure de silicium IV, maintenu à température constante et dans lequel circule de l'argon purifié; un tube laboratoire où il est possible de soumettre l'échantillon successivement à un recuit sous hydrogène, à une cémentation en phase gazeuse de durée variable et à un refroidissement rapide sous atmosphère d'argon.

Les échantillons de fer Armco ($50 \times 6 \times 1$ mm) sont, pour assurer une complète restauration physicochimique de leur surface, polis électrolytiquement et soumis dans le four de cémentation à un recuit préalable de 4 h à 1030°C sous hydrogène.

La phase gazeuse : argon, 80 %; $SiCl_4$, 20 %; débit, 5 l/h, pénètre dans le four maintenu à 1030°C, passe sur du silicium en grains (99,99 % en poids) où elle se met en équilibre [5] et parvient ensuite sur la surface métallique du fer. La réaction hétérogène gaz-solide s'effectue, par rapport au flux gazeux, d'abord sur la partie amont de l'échantillon, puis gagne

Explication de la Planche.

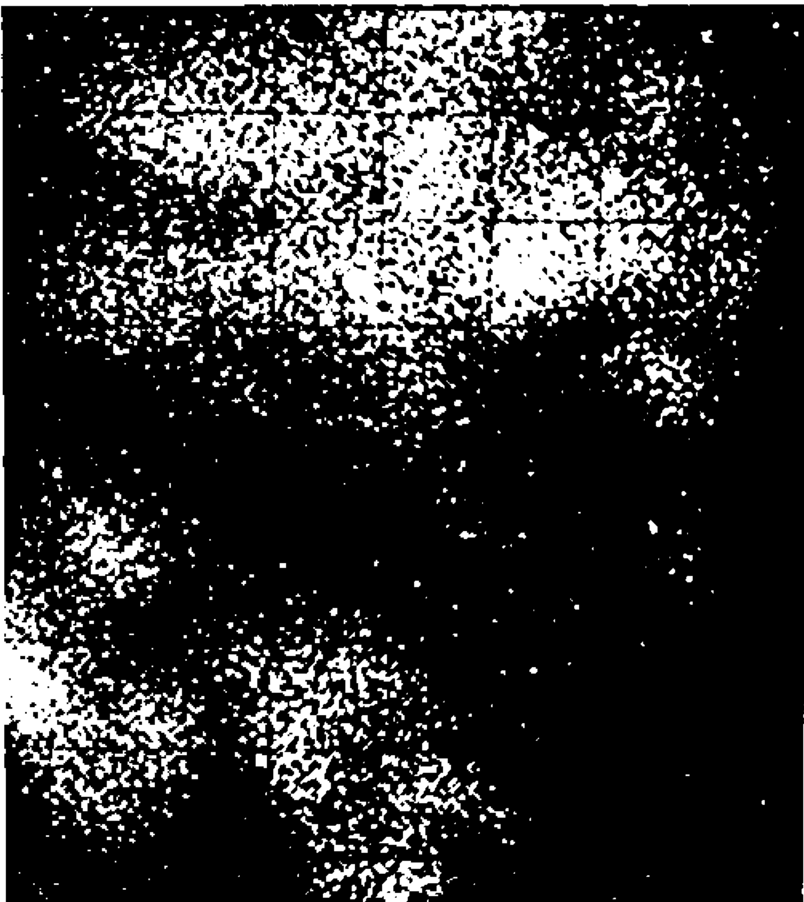
Fig. 1. — Cristaux de siliciure Fe_3Si (microscopie optique).
Fig. 2. — Cristaux de siliciure Fe_3Si (microscopie électronique).
Fig. 3. — Image d'une réplique obtenue à l'aide des électrons rétrodiffusés.
Fig. 4. — Image de la même réplique due au rayonnement K_α du silicium.
Fig. 5. — Image de la même réplique due au rayonnement K_α du fer.



3



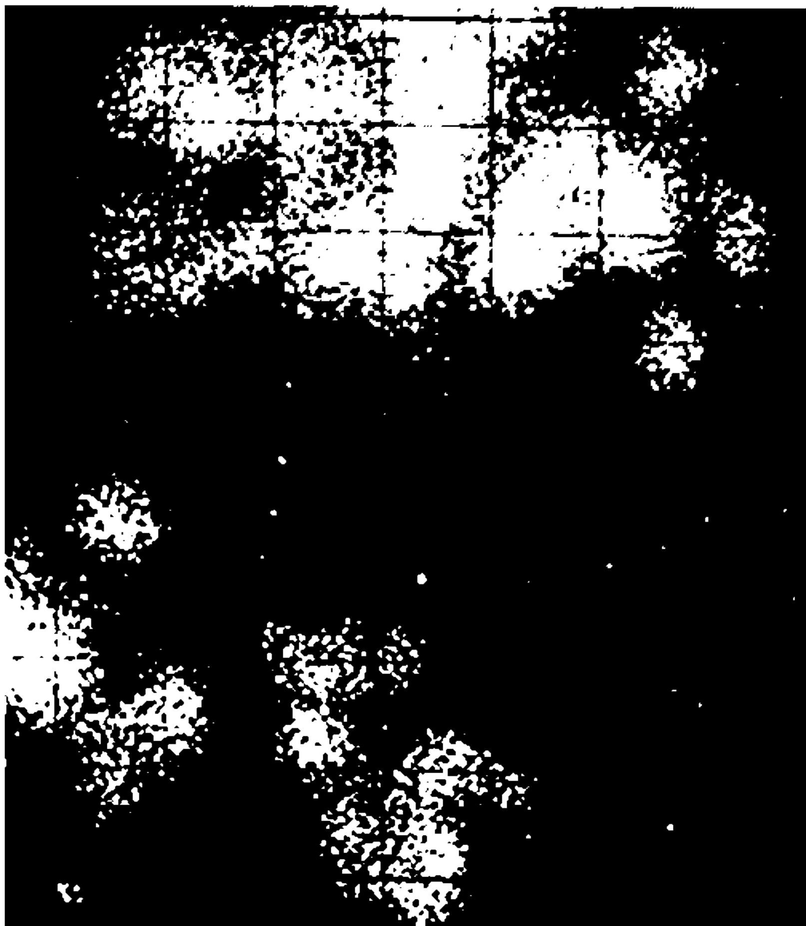
1



4



2



5

la partie aval. Après 2 mn de traitement, l'échantillon est extrait rapidement de l'enceinte réactionnelle et placé sous argon purifié dans la partie froide du tube.

Après réaction, la surface métallique est examinée au microscope optique. Les cristaux qui se sont formés en surface sur la partie médiane sont isolés pour une étude au microscope électronique suivant la technique des répliques d'extraction. La surface est recouverte d'un mince film de carbone déposé sous vide. Cette préparation est plongée dans une solution à 10 % de brome dans le méthanol pendant 30 à 40 s, le film de carbone est décollé dans l'eau. Les répliques sont observées dans un microscope électronique « O. P. L. » sous 100 kV et analysées quantitativement à l'aide du microanalyseur à sonde électronique « A. R. L. » type A. M. X. [6] sous 25 kV [[7], [8]].

Pour confirmer les résultats de l'étude au microanalyseur à sonde électronique, des diagrammes de poudre sont réalisés selon la méthode Debye-Scherrer en chambre circulaire de 360 mm de circonférence avec le rayonnement K_α du cobalt. Les bâtonnets sont préparés selon deux techniques :

1. Nous rassemblons, sous microscope à grand champ, et nous centrifugeons, dans un verre de Lindemann, les répliques d'extraction préparées pour la microscopie électronique.

2. Nous dissolvons un échantillon cémenté dans de l'acide nitrique 4 M, les siliciures FeSi et Fe_3Si sont peu solubles dans cet acide [9]. Nous rassemblons les cristaux non dissous dans un capillaire à l'aide d'un aimant.

La durée d'exposition aux rayons X est dans le premier cas de 48 h, dans le second de 10 h.

Résultats. — L'observation au microscope optique de la surface de l'échantillon révèle sur la partie amont de très petits cristaux (taille 10 à 15 μ) ayant des formes géométriques simples (*fig.* 1). Ces cristaux diminuent en nombre et en volume, puis disparaissent complètement sur la partie aval.

L'examen au microscope électronique montre des cristaux analogues à ceux observés au microscope optique (*fig.* 2). Leur taille est petite (1 à 3 μ), les essais de diffraction électronique par transmission sont négatifs, leur épaisseur est trop importante.

L'image obtenue à la sonde à l'aide des électrons rétrodiffusés (*fig.* 3) montre la topographie de la cible. Le contraste est lié aux variations de numéro atomique, les taches claires signalent l'emplacement des cristaux à étudier. Les images obtenues par balayage de la réplique par le faisceau électronique, les spectromètres étant réglés sur les raies caractéristiques du silicium et du fer (*fig.* 4 et 5) indiquent la présence de ces deux éléments.

Le rapport des concentrations massiques (Fe)/(Si) mesurées après correction des effets de l'absorption du rayonnement X est 5,5, ce qui correspond approximativement à la formule Fe_3Si.

Ce résultat est confirmé par diffraction de rayons X après indexation des diagrammes obtenus suivant les deux techniques décrites précédemment.

En résumé, à 1030°C après 2 mn de traitement, la phase gazeuse a réagi avec la surface du fer, des cristaux de siliciure Fe_3Si se sont formés localement. La relation d'épitaxie entre les cristaux de siliciure et les cristaux de fer sous-jacents est à l'étude et fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) M. Dodero, *Thèse*, Grenoble, 1937.
(2) H. K. Ihrig, *Metal Progress*, 22, 1938, p. 367-372.
(3) N. S. Gorbunov, *Diffuse Coating on iron and steel*, Publ. National Fondation, Washington D. C., 1960.
(4) E. Fitzer, *Arch. Einsenhutt.*, 9-10, 1954, p. 455-463.
(5) H. Schaffer et J. Nickl, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 274, 1953, p. 250-264.
(6) Laboratoires de la Société française d'Instruments de Contrôle et d'Analyse, Le Mesnil-Saint-Denis, Yvelines.
(7) G. Henry, J. Plateau et J. Philibert, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753-2756.
(8) G. Henry, J. Philibert, J. Plateau et E. Weinryb, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 505-516.
(9) H. H. Uhlig, *The Corrosion Handbook*, John Wiley and Son, New York, 1948, p. 201-207.

(Laboratoires de Chimie des Métaux,
de Cristallographie et de Microscopie électronique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

MÉTALLURGIE. — *Application de la diffusion sous champ électrique entre* 900 *et* 1100°C *à la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'uranium* UO_2. Note (*) de MM. **Walter Dornelas** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par diffusion sous champ électrique entre 900 et 1100°C dans l'oxyde d'uranium UO_2, nous avons déterminé le nombre de transport de l'anion, ce qui a permis, à partir de la relation de Nernst-Einstein, de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène. De plus, des mesures de microdureté ont permis la détermination du gradient de concentration en oxygène créé par l'électrotransport.

Nous avons montré précédemment ([1]) l'effet du passage d'un courant électrique continu à travers un échantillon d'oxyde d'uranium, UO_2, à haute température. Cet effet se traduisait par une diffusion importante de l'oxygène sous l'action du champ électrique, ceci correspondant ainsi à une participation non négligeable des anions dans la conductibilité électrique de ce composé, celle-ci étant essentiellement électronique.

Nous nous sommes donc proposés de tirer parti de ce phénomène, en déterminant le nombre de transport anionique, ce qui devrait nous permettre de calculer le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans cet oxyde. Rappelons que ce coefficient n'avait été déterminé que dans le domaine de température 400-800°C par Auskern et Belle ([2]) par échange isotopique avec l'oxygène ^{18}O.

Le dispositif expérimental utilisé est analogue à celui employé dans l'étude de l'électrotransport dans d'autres oxydes, tels que FeO ([3]), ZrO_2 ([4]), MnO ([5]) et dans les solutions solides FeO-MnO ([6]).

Nos échantillons sont des disques frittés, ayant une épaisseur de 3 mm et un diamètre de 5 ou 10 mm. Étant donné que la réussite d'une expérience dépend essentiellement de la réalisation d'un contact parfaitement régulier entre l'échantillon et les électrodes, le diamètre de 5 mm a été préféré.

Nos expériences, réalisées sous atmosphère d'argon purifié, consistent à faire passer à chaud à travers un échantillon placé entre deux électrodes en platine un courant continu de densité comprise entre 20 et 40 A/cm². Après une durée de 20 à 40 h, nous observons dans la plaque cathodique la formation des composés intermétalliques UPt_3 et UPt_5 (*fig.* 1), identifiés par la sonde électronique de Castaing.

Le nombre de transport de l'oxygène est déterminé à partir de la quantité d'uranium présent à la cathode, ce qui exige que les bandes d'UPt_3 et UPt_5 soient d'épaisseur bien régulière. La figure 2 nous montre la variation de ce nombre de transport t en fonction de la température, l'équation correspondante étant $t = 7{,}13.10^4 \exp(-54\,600/RT)$.

Le nombre de transport ainsi déterminé correspond à l'oxyde voisin de l'interface cathodique, son écart à la stœchiométrie étant très faible, vraisemblablement inférieur à celui de l'oxyde de départ ($\leqq 0{,}0003$).

En fait, étant donnée la création d'un gradient de concentration en oxygène, il faut tenir compte de l'action de la force chimique qui en résulte, contraire à la force due au champ électrique qui agit sur les ions. La considération de ces deux forces à chaque instant de l'expérience se complique du fait qu'elles varient toutes les deux en fonction du temps. La force chimique dépend précisément de ce gradient de concentration et la force électrique varie avec l'écart à la stœchiométrie.

Cependant, dans la région cathodique, l'oxyde a une composition sensiblement constante et le gradient de concentration y est très faible si la

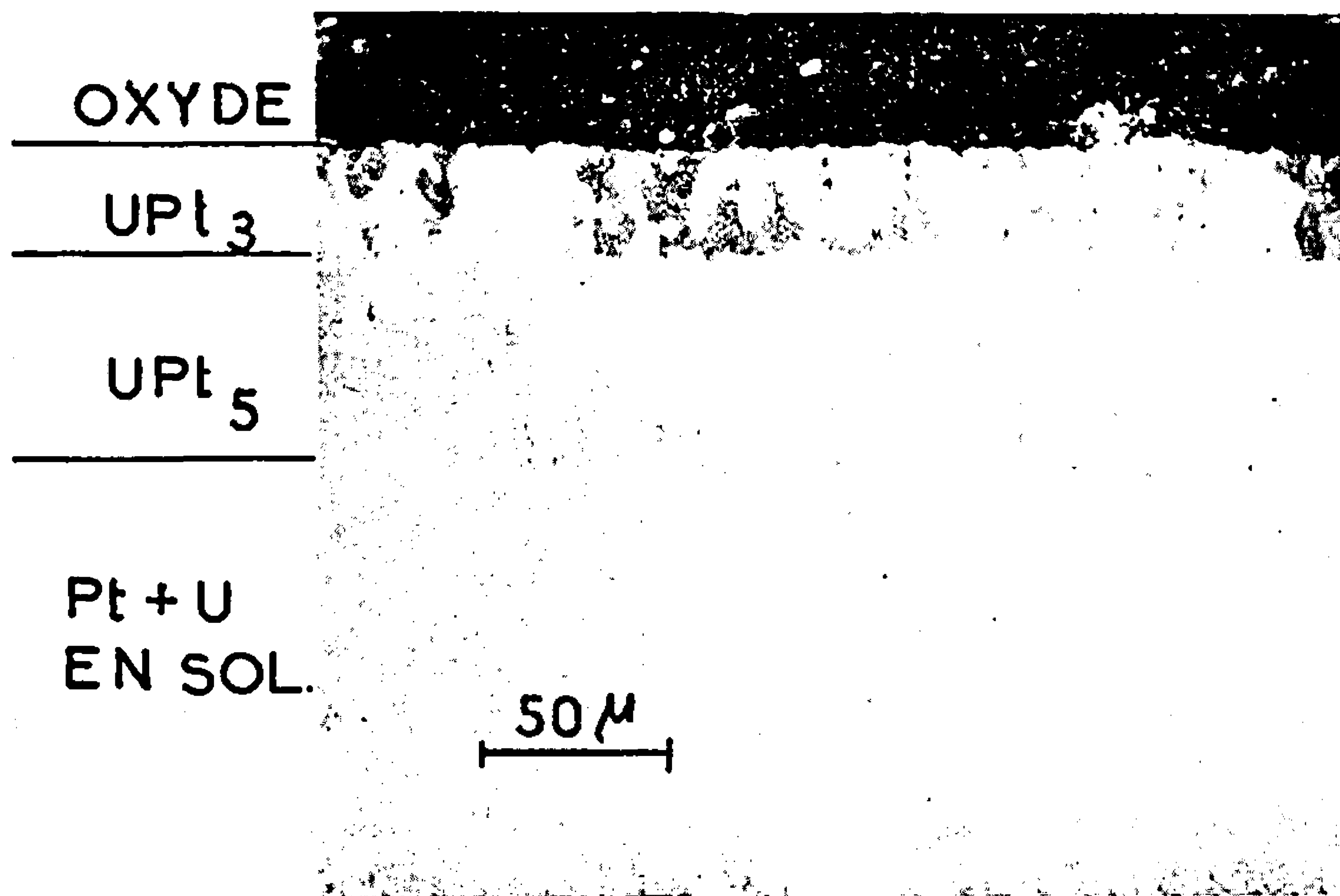


Fig. 1. — Formation des composés UPt_3 et UPt_5 à la cathode.

durée de l'expérience n'est pas trop longue. Ainsi, nous pouvons négliger l'action de la force chimique et admettre que la seule force agissant sur les ions est celle due au champ électrique.

Le nombre de transport connu, on peut calculer le coefficient de diffusion de l'anion à partir de la formule de Nernst-Einstein :

$$D = \frac{t\sigma k T}{n z^2 e^2},$$

dans laquelle : t, nombre de transport; σ, conductivité électrique; k, constante de Boltzmann; T, température absolue; n, concentration en oxygène; z, valence de l'oxygène; e, charge de l'électron.

Nos résultats, portés sur la figure 3, correspondent à l'équation

$$D = 3,8 \exp(-65\,000/RT)\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

L'énergie d'activation trouvée (65 000 cal/mole) est en bon accord avec celle déterminée par Auskern et Belle ([2]) pour un oxyde ayant un faible écart à la stœchiométrie. Néanmoins, le facteur de fréquence est environ

trente fois plus faible, ce qui pourrait être dû au plus faible écart à la stœchiométrie. Si l'on considère cependant que dans ce domaine de composition la concentration des défauts de constitution doit être négligeable, il est difficile d'expliquer cette différence.

Nous avons vu plus haut que la diffusion de l'oxygène vers l'anode entraîne l'apparition d'un gradient de concentration. En effet, nous avons pu déterminer ce gradient par des mesures de microdureté (*fig.* 4), une courbe d'étalonnage ayant été établie préalablement à partir d'échantillons de composition connue et refroidis dans les mêmes conditions que celles

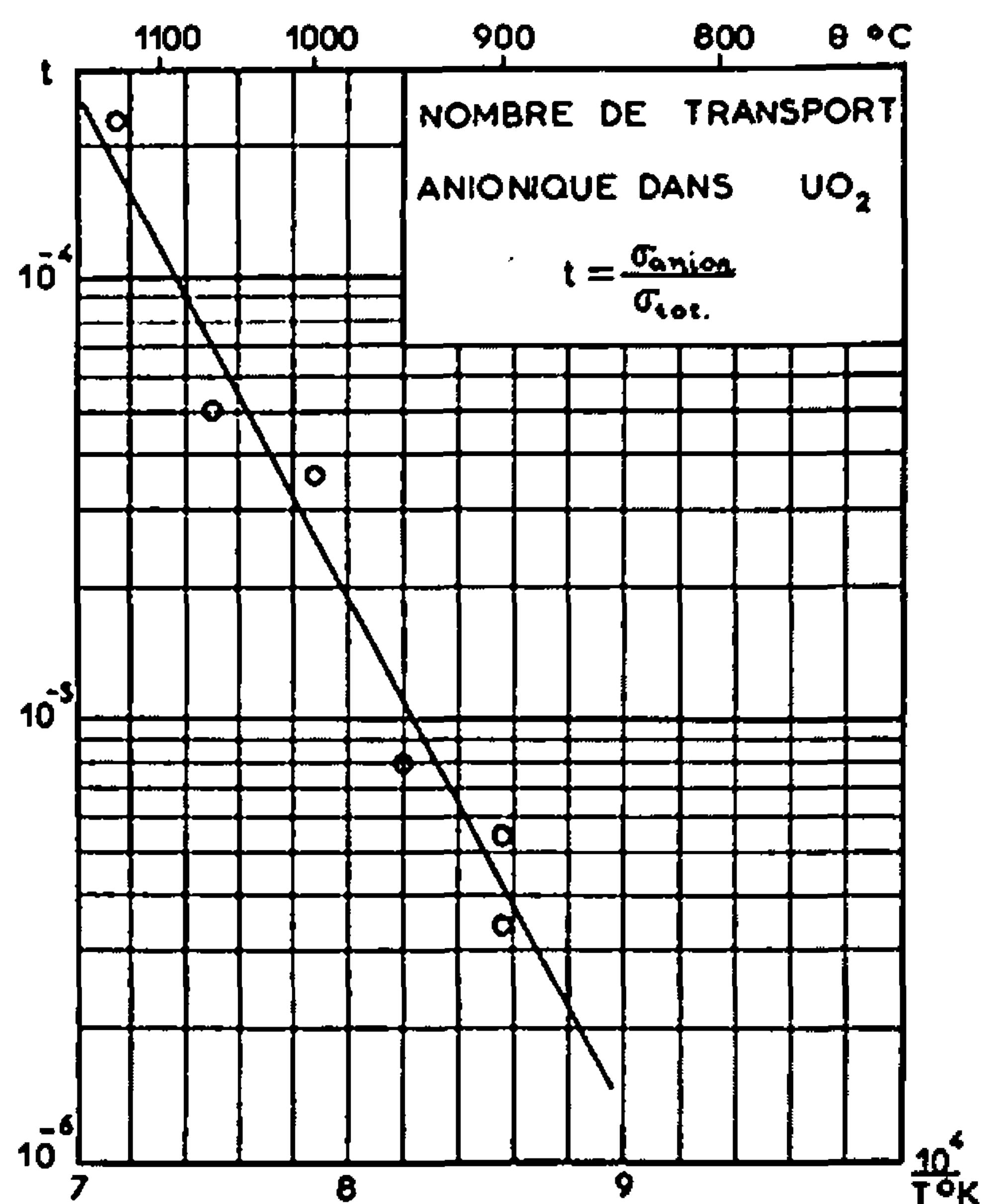


Fig. 2.

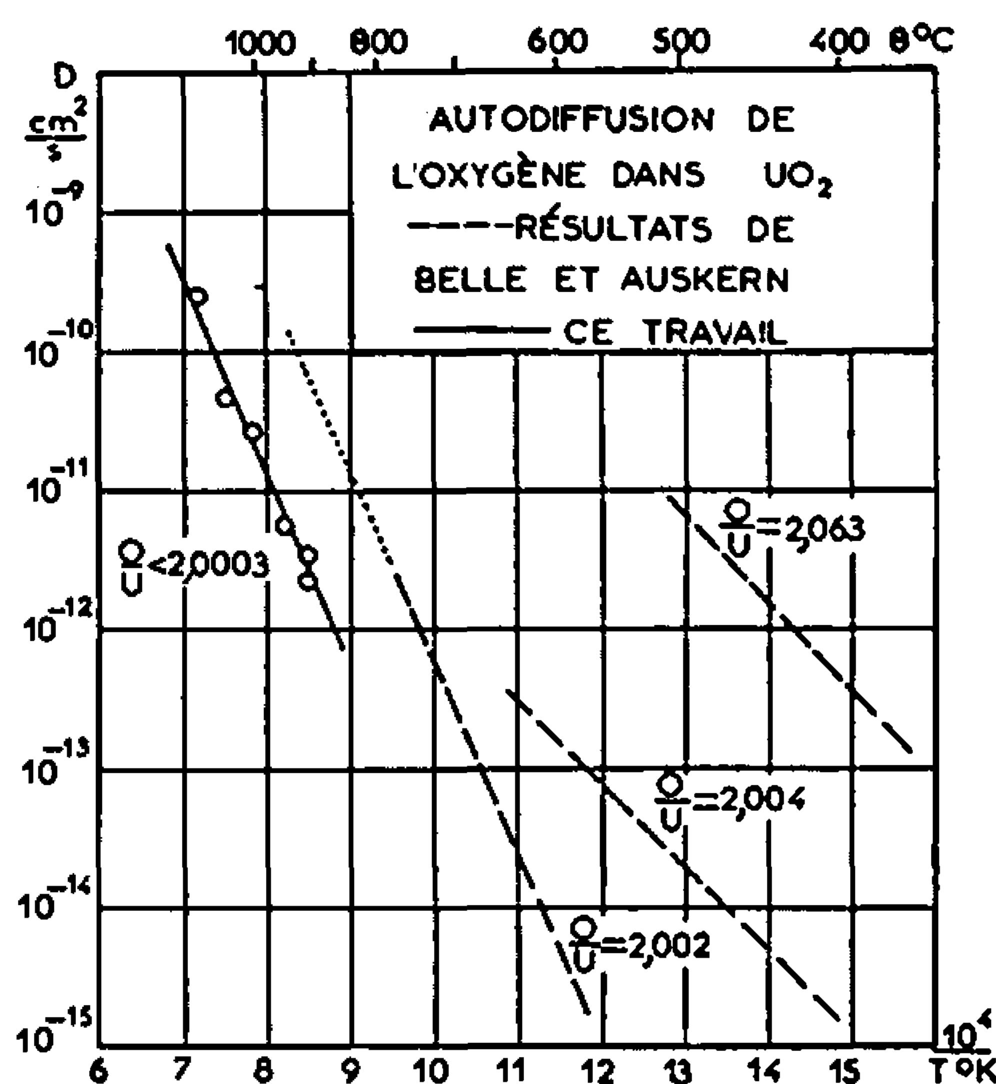


Fig. 3.

Fig. 2. — Variation du nombre de transport en fonction de la température.

Fig. 3. — Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

des échantillons soumis aux expériences d'électrotransport. La connaissance de ce gradient nous permet de déterminer le nombre d'atomes d'oxygène qui ont diffusé et qui doivent correspondre à l'uranium libéré à la cathode. L'accord est bon, mais il y a parfois une faible perte d'oxygène, étant donnée que l'oxyde de la région anodique n'est pas en équilibre avec l'atmosphère.

Par ailleurs, étant donné qu'à l'interface anodique l'oxygène ne peut plus diffuser, il doit y avoir dans cette zone équilibre entre les forces électrique et chimique. Effectivement, si nous considérons la pente de la courbe donnant l'écart à la stœchiométrie en fonction de la distance à la cathode et les valeurs du potentiel chimique de l'oxygène dans l'UO_{2+x} déterminées, par exemple, par Aronson et Belle [7], nous trouvons que ces deux forces ont des valeurs voisines de l'ordre de $1,5.10^{-11}$ dyne par ion $O^{=}$.

Il paraît ainsi que les mesures de dureté permettent une détermination assez raisonnable de l'écart à la stœchiométrie. Nous espérons par la suite étudier la diffusion dans des couples UP_{2+x}/UO_{2+x}, la détermination du gradient de concentration en oxygène devant nous permettre de déterminer les valeurs de D pour de différents écarts à la stœchiométrie.

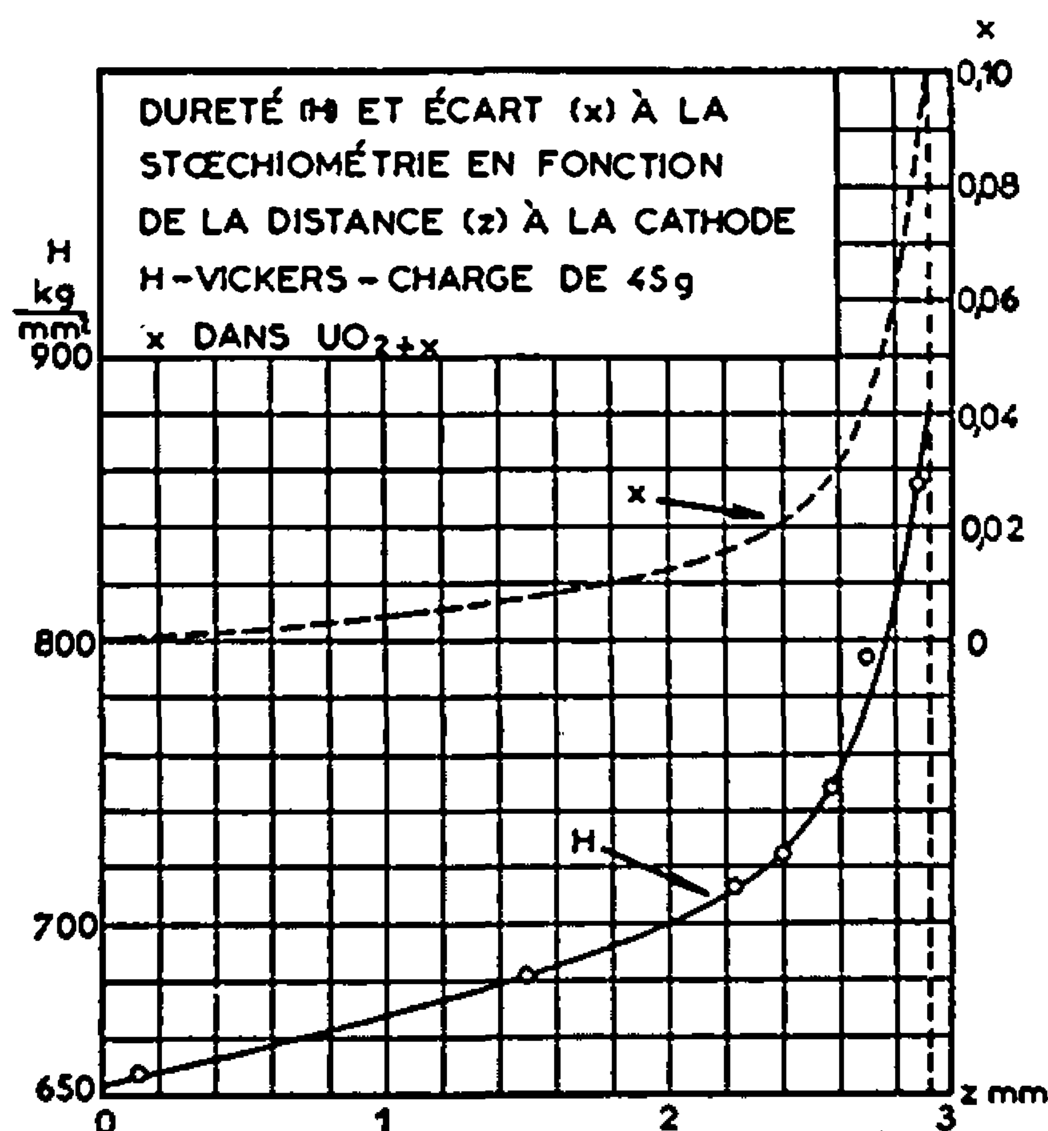


Fig. 4. — Microdureté et écart à la stœchiométrie en fonction de la distance à la cathode après électrolyse.

En conclusion, nous avons réussi d'une part à déterminer le nombre de transport anionique dans le bioxyde d'uranium, ce qui nous a permis de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène. D'autre part, il nous a été possible de déterminer, dans l'oxyde massif, le gradient de concentration de l'oxygène dû à l'électrotransport.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) W. Dornelas et P. Lacombe, *J. Mat. Nucl.*, 21, 1967, p. 100.
(2) A. B. Auskern et J. Belle, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 267.
(3) Ph. Desmarescaux, *Thèse*, Paris, 1964.
(4) G. Béranger, Ph. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1961.
(5) J. P. Bocquet et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 914.
(6) J. P. Bocquet, W. Dornelas et P. Lacombe, *Comptes rendus des Journées internationales d'Étude sur l'Oxydation des Métaux*, Bruxelles, 6, 7 et 8 octobre 1965, p. 267.
(7) S. Aronson et J. Belle, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 151.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la notion de transfert de charge associé à une liaison donneur-accepteur et le recours à cette notion pour une description uniforme de l'état réel d'une liaison de covalence quelconque* [1]. Note [*] de MM. **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie, **Philippe de Loth** et **Jean-François Labarre**.

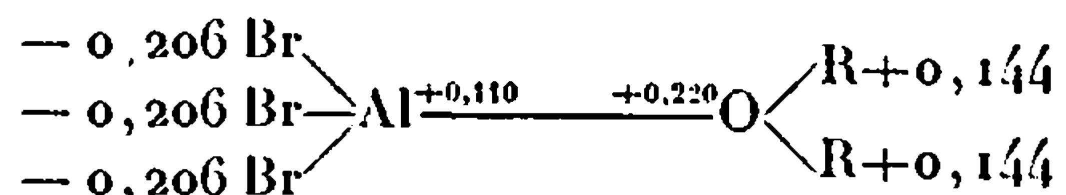
On peut faire correspondre à toute liaison donneur-accepteur un transfert de charge T. C., déterminé qu'on déduit du diagramme formel de charges ponctuelles σ de la molécule à laquelle cette liaison appartient ou qu'on calcule par des méthodes d'itération antérieurement proposées; T. C. dépend d'ailleurs linéairement de la différence d'électronégativité existant entre l'atome donneur et l'atome accepteur. Transfert de charge et caractère ionique partiel étant confondus dans le cas d'une liaison de covalence normale il est possible de décrire d'une manière uniforme l'état réel d'une liaison de covalence quelconque en termes de T. C. Dans le cas d'une liaison de coordination T. C. est toujours plus élevé que dans le cas d'une liaison normale.

Il n'est pas possible en règle générale de décrire l'état réel d'une liaison donneur-accepteur en termes simples comme on le fait pour les autres liaisons de covalence en leur attribuant des proportions complémentaires de caractère ionique I et de caractère homopolaire (1 — I) au sens de Pauling.

Nous avons toutefois indiqué des procédés qui permettent d'établir le diagramme formel de charges ponctuelles σ d'une molécule qui comporte des liaisons de cette nature en traitant celles-ci comme des liaisons de covalence normales entre atomes donneur et accepteur chargés $D^{+1} - {}^{-1}A$ [[2], [3]]. Un tel diagramme étant connu, on peut analyser d'une même manière toutes les liaisons de la molécule, quel qu'ait pu être leur mode de formation, en se référant uniquement aux charges portées par les atomes qu'elles intéressent.

On peut, en particulier, déduire de ces données la valeur du *transfert de charge* T. C. qui a accompagné l'édification de chaque liaison : cette grandeur, qui s'identifie avec I pour une liaison normale, joue le rôle de I pour les liaisons donneur-accepteur et nous proposons pour cette raison de la retenir pour décrire uniformément toutes les liaisons de covalence.

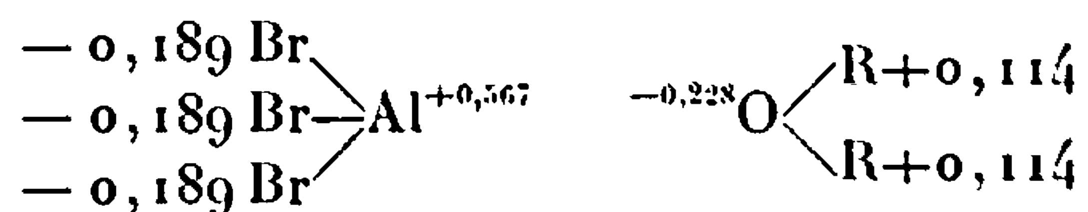
Considérons, à titre d'exemple, le diagramme de charge d'un éthérate du bromure d'aluminium; il montre immédiatement qu'à chaque liaison OR correspond un transfert de charge T. C. de 0,144 *e* du reste R vers l'oxygène; celui-ci portant une charge de + 0,220 *e* sa participation à la liaison de coordination avec Al lui a valu une charge $x = + 0{,}508\ e$.



Du côté de l'aluminium la formation de chaque liaison Al.Br s'accompagne d'un transfert de charge T. C. de 0,206 *e* de Al vers Br; la coordination a donc valu à l'atome Al une charge y telle que $0{,}618 + y = 0{,}110$; $y = - 0{,}508\ e$.

Ainsi une charge de 0,508 *e* a été cédée par O à Al; c'est-à-dire que le transfert de charge T. C. caractéristique de la formation de la liaison de coordination O.Al est égal à 0,508 *e*.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la charge T. C. qui a été transférée le long de cette liaison ne provient pas exclusivement de l'atome O et n'est pas retenue dans sa totalité par l'atome Al. La comparaison du diagramme de charge des molécules $AlBr_3$ et OR_2 isolées avec celui de leur composé d'addition le montre clairement, en ce sens qu'après combinaison la population électronique des restes R a diminué comme celle de l'oxygène tandis que celle des bromes a augmenté avec celle de Al.



Naturellement la somme des charges perdues à droite et la somme des charges gagnées à gauche sont égales entre elles et s'identifient à T. C. Le transfert de charge intéresse donc la base et l'acide de Lewis tout entiers et ne reste pas entièrement localisé aux extrémités de la liaison donneur-accepteur.

L'évaluation du transfert de charge T. C. correspondant à une liaison de coordination D. A. est immédiate si l'on dispose déjà d'un diagramme de charge complet; lorsque celui-ci n'existe pas encore T. C. doit être déduit de la relation

$$T.C. = 1 \pm I_c \ (^4);$$

I_c, caractère ionique partiel de la liaison covalente entre A^- et D^+, se calculant lui-même par les méthodes d'itération directe ou d'itération à deux centres que nous avons décrites (*loc. cit.*) et s'ajoutant à l'unité ou s'en

TABLEAU I.

Composé.	T. C.	Composé.	T. C.
$F_3B.PR_3$	0,99	$R_3Al.SR_2$	0,75
$Cl_3B.PR_3$	0,95	$RH_2B.NR_3$	0,73
$F_3B.SR_2$	0,93	$H_3B.NRH_2$	0,73
$F_3B.NH_3$	0,92	$H_3B.NR_2H$	0,72
$H_3B.PR_3$	0,92	$H_3B.NR_3$	0,72
$F_3B.NRH_2$	0,91	$Br_3Al.NH_3$	0,67
$F_3B.NR_2H$	0,90	$Cl_3Ga.NR_3$	0,67
$F_3B.NR_3$	0,90	$Br_3Al.NRH_2$	0,66
$Cl_3Ga.PR_3$	0,89	$Br_3Al.NR_2H$	0,65
$H_3B.P(OR)_3$	0,89	$Cl_3B.OR_2$	0,65
$R_3Ga.PR_3$	0,88	$R_3Ga.NR_3$	0,65
$Cl_3B.SR_2$	0,87	$Br_3Al.NR_3$	0,64
$Br_3Al.PR_3$	0,87	$R_3Al.NR_3$	0,63
$R_3Al.PR_3$	0,86	$Cl_3Ga.OR_2$	0,54
$F_3B.OR_2$	0,79	$Cl_3Al.OR_2$	0,52
$Cl_3B.NR_3$	0,79	$R_3Ga.OR_2$	0,51
$Cl_3Ga.SR_2$	0,79	$RCl_2Al.OR_2$	0,51
$Br_3Al.SH_2$	0,78	$Br_3Al.OR_2$	0,51
$R_3Ga.SR_2$	0,77	$R_2ClAl.OR_2$	0,50
$Br_3Al.SR_2$	0,77	$RBr_2Al.OR_2$	0,50
		$R_2BrAl.OR_2$	0,50
		$R_3Al.OR_2$	0,49

retranchant suivant que l'atome accepteur a une électronégativité supérieure à celle du donneur ou inversement. Dans la pratique des réactions acide-base de Lewis, c'est en fait toujours le second cas qui se réalise et le signe négatif qui doit être utilisé. Il en est ainsi en tout cas pour tous les composés d'addition du bore, de l'aluminium et du gallium que nous avons rassemblés dans le tableau I à titre d'exemple.

L'examen de ce tableau permet de confirmer que le transfert de charge T. C. qu'entraîne la formation d'une liaison de coordination est, en règle générale, très inférieur à un électron, mais ne tombe pratiquement pas, par contre, au-dessous de 0,5 *e*.

TABLEAU II.

Liaison.	$\overline{\text{T. C.}}$	$\Delta x = x_B - x_A$.
B.P..........	0,94 ± 0,05	0,20
B.S..........	0,90 ± 0,03	0,63
B.N..........	0,81 ± 0,10	1,07
B.O..........	0,72 ± 0,07	1,55
Al.P..........	0,87 ± 0,01	0,60
Al.S..........	0,76 ± 0,01	1,03
Al.N..........	0,66 ± 0,01	1,47
Al.O..........	0,51 ± 0,02	1,95
Ga.P..........	0,89 ± 0,01	0,30
Ga.S..........	0,78 ± 0,01	0,73
Ga.N..........	0,66 ± 0,01	1,17
Ga.O..........	0,52 ± 0,01	1,65

Entre ces limites T. C. varie en fonction de *l'électronégativité effective* des atomes donneur et accepteur, le transfert de charge étant d'autant plus important que la différence entre ces grandeurs est plus petite. L'influence de la nature des atomes ou restes liés aux atomes donneur et accepteur apparaît clairement à la comparaison de molécules comme $F_3B.PR_3$ et $H_3B.PR_3$ ou $Br_3Al.NH_3$ et $Br_3Al.NR_3$. Toutefois le rôle de *l'électronégativité originelle* du donneur et de l'accepteur demeure prédominant puisque, pour un même atome accepteur, le bore par exemple, les donneurs se classent approximativement dans l'ordre croissant de ces électronégativités, $T. C._P > T. C._S > T. C._N > T. C._O$ tandis que vis-à-vis d'un même donneur comme l'azote les accepteurs se classent à peu près dans l'ordre des électronégativités décroissantes $T. C._B > T. C._{Al}$. C'est ce que montrent bien les valeurs du transfert de charge moyen correspondant à la coordination de deux atomes déterminés, telles qu'elles figurent dans le tableau II en regard des différences d'électronégativité $\Delta x = x_B - x_A$ correspondantes.

En fait il existe même des relations linéaires entre $\overline{\text{T. C.}}$ et Δx, les droites qui correspondent aux éléments du groupe III ne se distinguant entre

elles que par leur pente :

$$(I) \quad \begin{cases} \overline{\text{T. C.}}_{(\text{D.B})} = [1 - 0,17\,(x_{\text{D}} - x_{\text{B}})] \pm 0,1 \\ \overline{\text{T. C.}}_{(\text{D.Al})} = [1 - 0,24\,(x_{\text{D}} - x_{\text{Al}})] \pm 0,04, \\ \overline{\text{T. C.}}_{(\text{D.Ga})} = [1 - 0,34\,(x_{\text{D}} - x_{\text{Ga}})] \pm 0,2 \end{cases}$$

Ces relations sont intéressantes en ce qu'elles paraissent pouvoir jouer pour les liaisons donneur-accepteur — avec un caractère moins général cependant — le rôle que la formule de Pauling

$$(II) \qquad \text{T. C.} = \text{I} = 1 - e^{-0,18\,(x_{\text{A}} - x_{\text{B}})^2}$$

joue pour les liaisons covalentes normales [4].

Quoi qu'il en soit les valeurs de T. C., moyennes ou individuelles, doivent évidemment être considérées comme le fruit d'une première approximation; elles valent ce que vaut la formule (II) qui est à la base des calculs d'itération employés et peut-être sont-elles entachées d'une erreur systématique par excès [5].

Elles gardent cependant tout leur intérêt s'il s'agit de comparer entre elles sous ce rapport différentes liaisons donneur-accepteur et surtout la liaison normale et la liaison de coordination que peuvent contracter deux atomes déterminés. Les résultats d'une telle comparaison sont rassemblés dans le tableau III pour les liaisons étudiées dans cet article [6].

TABLEAU III.

Transfert de charge correspondant à une liaison covalente normale et transfert de charge moyen correspondant à une liaison donneur-accepteur entre quelques atomes.

Atomes liés.	Liaison normale.	Liaison donneur accepteur.
B.P	0,01 (**)	0,94
B.S	0,05 (*)	0,90
B.N	0,13 (*)	0,81
B.O	0,22 (*)	0,72
Al.P	0,06 (***)	0,87
Al.S	0,14 (***)	0,76
Al.N	0,24 (**)	0,66
Al.O	0,36 (**)	0,51
Ga.P	0,02 (***)	0,89
Ga.S	0,08 (***)	0,78
Ga.N	0,17 (***)	0,66
Ga.O	0,28 (**)	0,52

Les liaisons normales sont prises dans les molécules des types : $X.(PR_2)_3$, $X.(SR)_3$, $X.(NR_2)_3$, $X.(OR)_3$, que celles-ci soient réelles (*), ou polymérisées (**), ou que leur existence soit purement hypothétique (***).

On voit que les transferts de charge imputables aux liaisons normales — réelles ou idéales — sont ici beaucoup plus faibles que ceux qui corres-

pondent aux liaisons de coordination puisqu'ils n'atteignent généralement pas 0,3 *e*. Il semble d'ailleurs que de manière générale un chiffre d'environ 0,35 représente à cet égard un maximum qui a peu de chance d'être dépassé.

Il est clair dans ces conditions que la liaison donneur-accepteur constitue un cas assez extrême de liaison de covalence.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(2) F. Gallais, D. Voigt et J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 761.

(3) F. Gallais, Ph. de Loth et J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 413.

(4) Ph. de Loth, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Toulouse, 1967.

(5) A. Veillard, B. Lévy, R. Daudel et F. Gallais, non publié.

(6) *Cf.* J.-P. Laurent, J.-F. Labarre et J.-P. Bonnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1148.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Problème du désordre dans les monohydrates des molybdates de zinc, cobalt, nickel, manganèse, fer et magnésium.* Note (*) de M. **Henri Pezerat**, présentée par M. Jean Orcel.

Isomorphes les uns des autres, les monohydrates des molybdates de zinc, cobalt, nickel, manganèse, fer et magnésium sont tricliniques mais se présentent le plus souvent sous une forme désordonnée qui se déduit de la forme ordonnée par un phénomène de macles répétées (« pseudo-paramorphisme »).

Dans une Note précédente (1) ont été publiés les domaines de précipitation de certains de ces composés (sels de zinc, cobalt et nickel) regroupés sous la dénomination générale de phase φ_c. L'expérience prouve que cette même phase se rencontre avec les cations Mn^{2+} et Fe^{2+} et également — dans des conditions très particulières — avec Mg^{2+}.

L'existence de ces monohydrates a été, dans le passé, signalée dans plusieurs publications et, en particulier, dans celles de F. Corbet et P. Ricol [(2), (3)]. Notre travail s'insérant dans un travail d'ensemble (4) sur les molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel, nous avons plus particulièrement étudié les monohydrates des molybdates de ces trois métaux. Les sels de zinc sont blancs, ceux du cobalt sont bleu violet foncé et ceux du nickel sont jaunes.

Par rapport à la formule idéale $MMoO_4$, H_2O (où M représente le métal divalent), on observe fréquemment un net déficit en eau. Quand la préparation a été effectuée par une réaction de double décomposition à partir d'un molybdate alcalin, les analyses du produit obtenu peuvent révéler une rétention d'ions alcalins.

Déficit en eau et rétention d'ions alcalins (par exemple 0,4 % en Na_2O) croissent corrélativement avec le degré de désordre de cette phase.

Ce désordre nous a amené, pour simplifier, à classer ces phases en deux formes α et β. Ceci ne signifie pas qu'il y a seulement deux états définis d'organisation, mais nous donne deux points de repère, la forme α étant la mieux ordonnée et la forme β la plus désordonnée.

La figure 1 fournit le début des enregistrements photométriques des diagrammes de poudre du sel de cobalt sous les formes α et β. En fonction des conditions opératoires on peut obtenir des sels à degré d'ordre intermédiaire.

Les sels de zinc ne sont jamais obtenus avec le degré extrême de désordre correspondant à la forme β, alors que pour les sels de nickel nous n'avons jamais réussi à obtenir la forme α. Les sels de cobalt peuvent s'obtenir sous l'une ou l'autre forme, car ils sont faiblement solubles (5). Les dissolutions et recristallisations successives permettent d'y passer de la forme β à la forme α. On ne peut opérer de la même façon ni avec le sel de zinc qui

s'hydrolyse facilement au profit d'une autre phase, ni avec le sel de nickel trop peu soluble.

L'étude de la maille de la forme α a été conduite sur le sel de zinc, le seul nous ayant permis, très difficilement, d'obtenir des cristaux en forme d'aiguille de longueur de l'ordre de 1/10 de millimètre et de diamètre de l'ordre du 1/100 de millimètre. Tous les cristaux obtenus se sont révélés être composés d'un minimum de trois individus maclés ayant même axe d'allongement. Leur utilisation nous a cependant permis de déterminer,

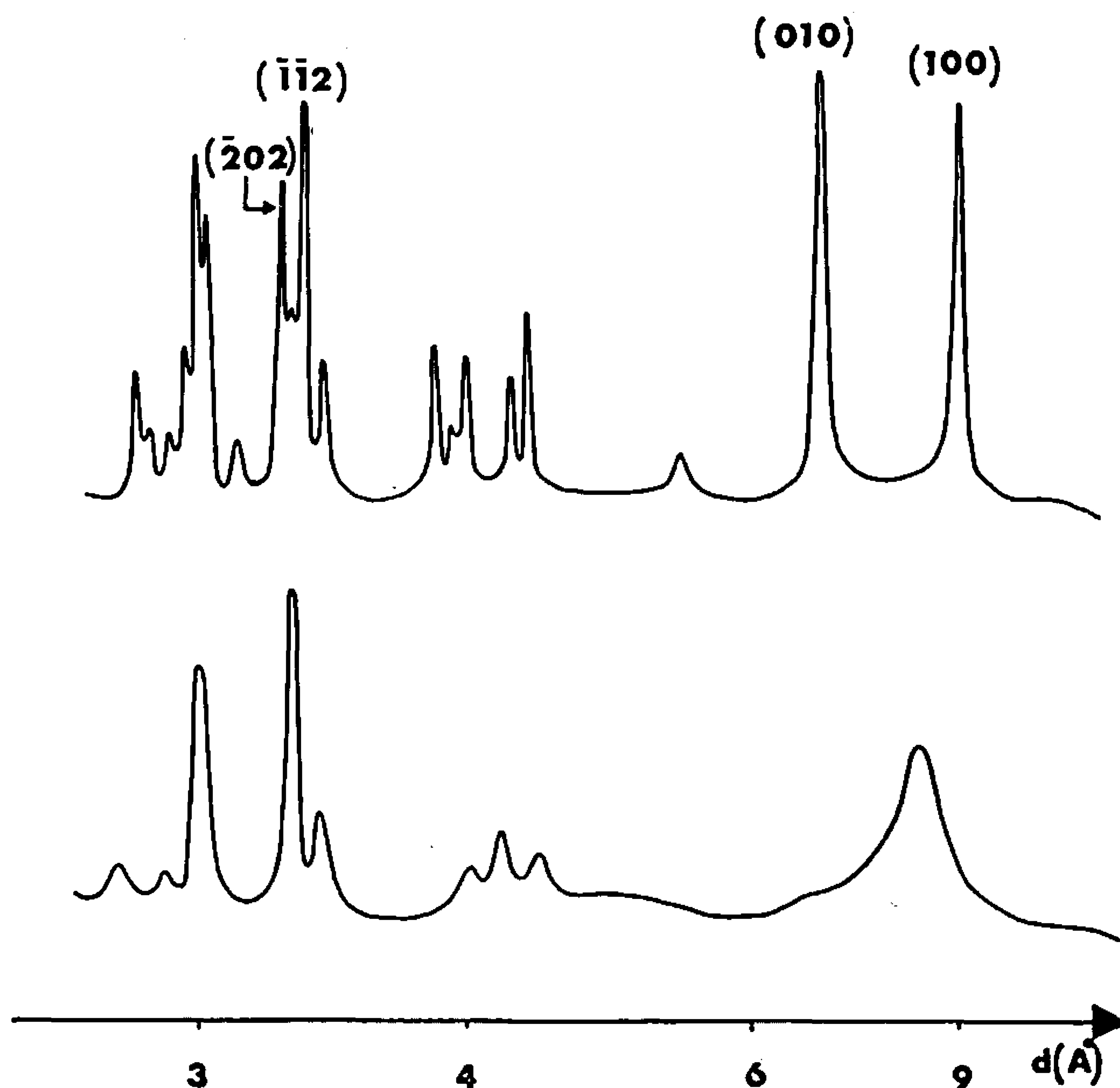


Fig. 1.

sur chambre de Weissenberg, les paramètres de la maille élémentaire qui est triclinique (l'axe d'allongement de l'aiguille ayant été choisi comme axe *c*) :

$$a = 10,29 \text{ Å}, \quad \alpha = 105^\circ 14',$$
$$b = 6,91 \text{ Å}, \quad \beta = 117^\circ 44',$$
$$c = 6,93 \text{ Å}, \quad \gamma = 84^\circ 45'.$$

Utilisant l'isomorphisme des sels de zinc et de cobalt, nous avons déterminé les paramètres de ce dernier par étalonnage de diagrammes de poudre. Nous avons obtenu :

$$a = 10,26 \text{ Å}, \quad \alpha = 105^\circ 22',$$
$$b = 6,85 \text{ Å}, \quad \beta = 117^\circ 41',$$
$$c = 6,94 \text{ Å}, \quad \gamma = 84^\circ 59'.$$

Afin d'élucider la nature du désordre structural propre à la forme β, nous avons émis l'hypothèse qu'elle se déduisait de la forme α par un phénomène de macles répétées (le pseudoparamorphisme de G. Friedel). Ceci nous a entraîné à étudier les macles observées sur les microcristaux du sel de zinc, à partir de leurs diagrammes de Weissenberg.

Deux individus maclés ont en commun le plan $(1\bar{1}0)$ — plan de macle ou surface d'accolement — et les rangées $[1\bar{2}0]$ sont pseudo-normales à ces

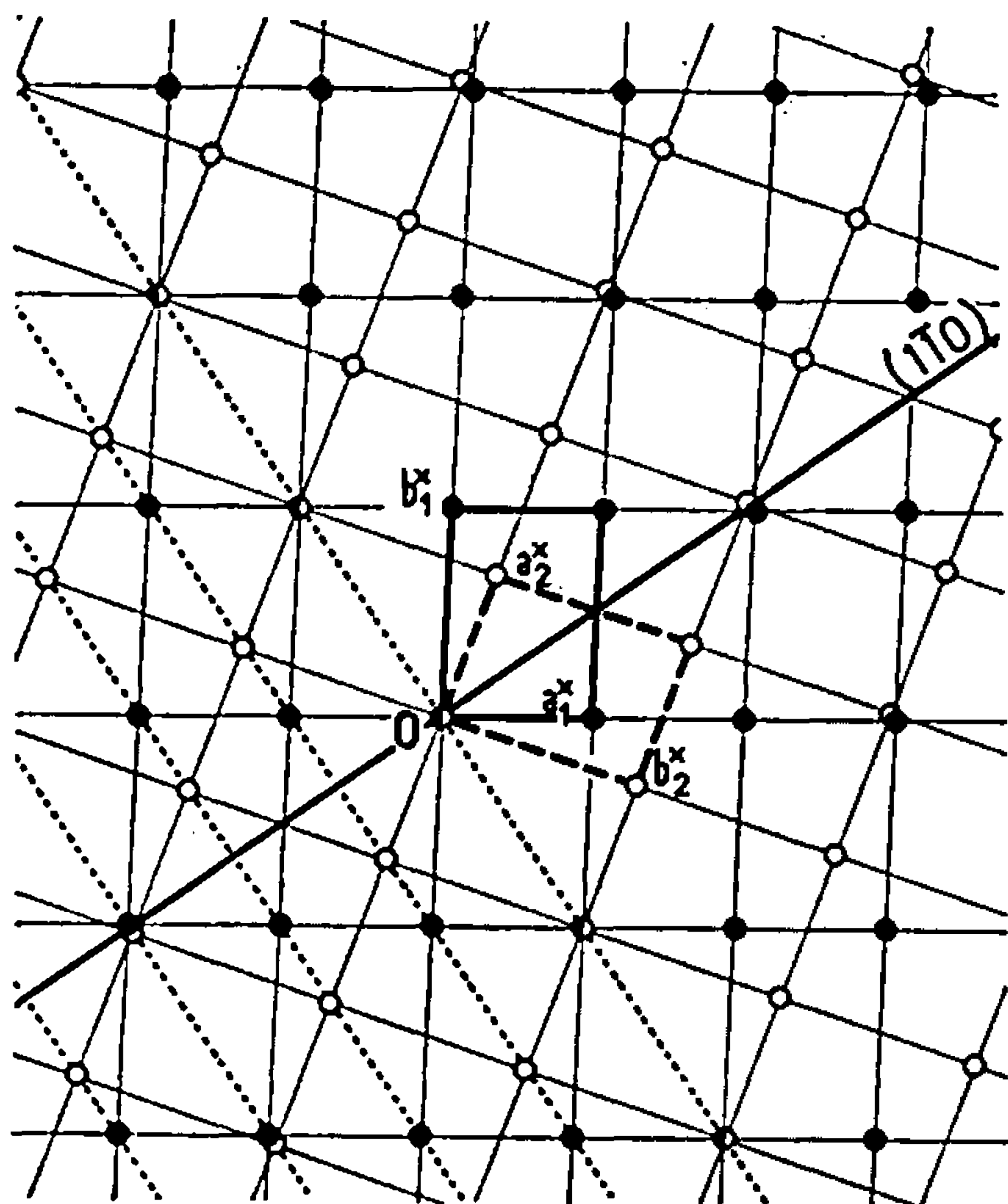


Fig. 2.

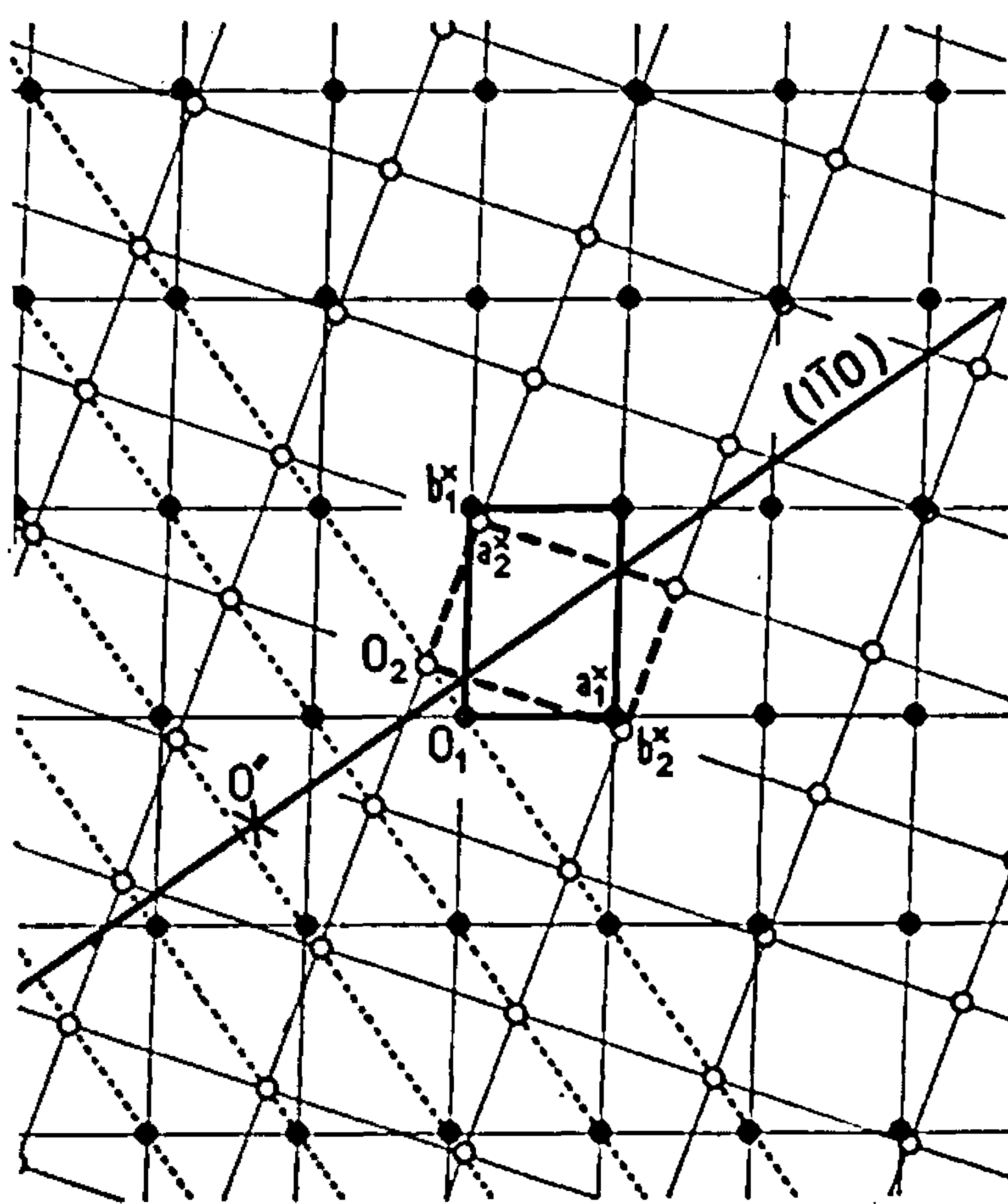


Fig. 3.

plans. Les obliquités calculées pour les sels de zinc et de cobalt sont respectivement de 4°6′ et de 4°33′.

Nous avons donc une macle par pseudo-symétrie (cas de pseudo-mériédrie réticulaire d'indice 3). La pseudo-maille multiple, monoclinique, qui se poursuit à travers les deux individus maclés, a pour directions d'axes :

— celle de la rangée [001];

— celle de la rangée [110];

— une direction moyenne entre celles des rangées $[1\bar{2}0]$ des deux individus maclés.

Les macles répétées dans la structure de la forme α vont se traduire par la formation d'un ensemble où seule subsistera rigoureusement la périodicité parallèlement aux plans $(1\bar{1}0)$.

Dans les figures 2 et 3 (correspondant aux sels de cobalt) nous avons représenté les strates $(hk0)$ et $(hk2)$ du réseau réciproque d'un ensemble constitué par deux individus maclés. Dans la strate équatoriale, on peut

voir que sont confondus les nœuds $(h\bar{h}0)$ des deux individus. Nous avons représenté la trace du plan du réseau direct $(1\bar{1}0)$ commun aux deux individus.

Passer d'un ensemble de deux individus maclés à un ensemble constitué d'un grand nombre d'individus — chacun n'occupant qu'un volume réduit à quelques mailles — équivaut à ne conserver du réseau réciproque que les rangées normales aux plans $(1\bar{1}0)$ du réseau direct. Sur ces rangées, dont quelques-unes sont représentées en pointillé dans les figures, les nœuds discrets disparaissent alors au profit d'une diffusion continue, non uniforme, modulée par les carrés des facteurs de structure.

Qualitativement on peut prévoir que les valeurs maximales des facteurs de structure sur ces rangées, seront au voisinage des nœuds auxquels correspondaient des valeurs élevées des facteurs de structure dans la forme α. Quand les macles auront pour effet de rapprocher deux nœuds intenses sur une même rangée, on peut prévoir un maximum de diffusion dans un domaine angulaire compris entre les angles de diffraction correspondant à chacun de ces nœuds.

On vérifie alors que les diagrammes de poudre de la forme β peuvent se déduire de ceux de la forme α par le raisonnement indiqué ci-dessus en prenant en compte les intensités des réflexions dans la forme α et les rapprochements de nœuds dans les strates successives du réseau réciproque de l'ensemble maclé. Des maximums de diffusion, dans la forme β, remplacent certaines paires de réflexions de la forme α, rapprochées par effet de macle. Dans la figure 1 nous avons, par exemple, signalé l'évolution des paires (100), (010) et $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(\bar{2}02)$.

Cette étude purement qualitative, nous permet d'affirmer qu'une forte probabilité existe pour que la forme β se déduise de la forme α par ce phénomène de macles répétées.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) H. PEZERAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5490.
(2) F. CORBET, *Thèse*, Université de Lyon, 1960.
(3) P. RICOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3125.
(4) H. PEZERAT, *Thèse*, Université de Paris, 1967, n° enregistrement C. N. R. S. AO-1436.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les hydrates du diborate de thallium monovalent.* Note (*) de MM. **Marcel Touboul** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude du système binaire eau-diborate de thallium (conduite sous pression par analyse thermique et mesure des solubilités) a permis de mettre en évidence trois composés définis : un hexahydrate, un dihydrate et un monohydrate. Les diagrammes de poudre de ces espèces chimiques nouvelles sont donnés.

Le diborate de thallium anhydre $2B_2O_3.Tl_2O$ participe aux équilibres liquide-solide du système binaire : monoborate thalleux-anhydride borique ([1]). Il présente trois variétés allotropiques.

Un diborate hydraté a été mis en évidence dans l'établissement de l'isotherme 30°C du système ternaire H_2O-B_2O_3-Tl_2O ([2]); la formule $2B_2O_3.Tl_2O.3H_2O$ lui avait été attribuée alors que Buchtala ([3]) puis Ferrari et Ciccioli ([4]) mentionnaient un dihydrate.

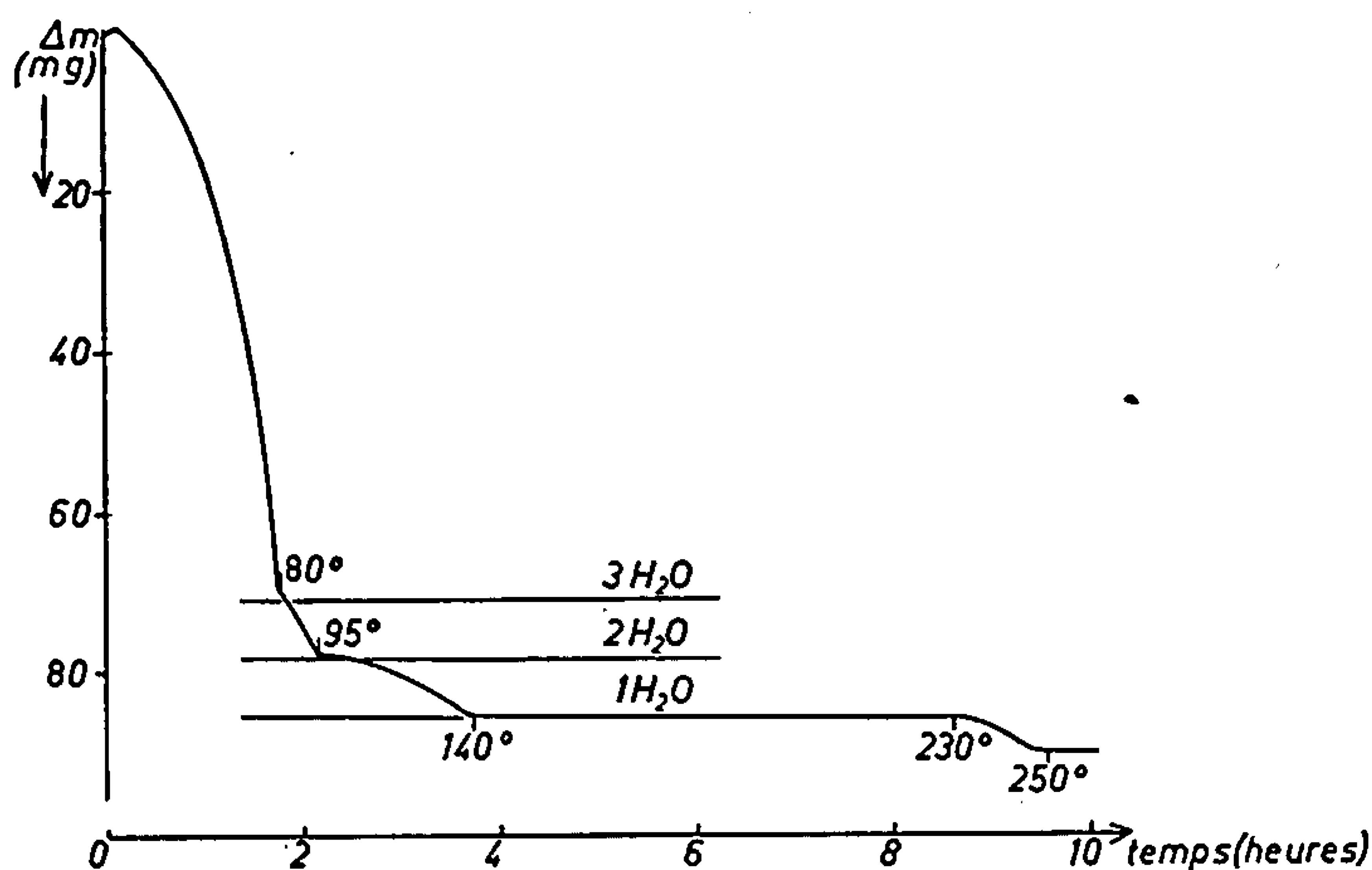


Fig. 1.

L'analyse chimique du borate séparé de sa solution ne permet pas de préciser l'hydratation. En effet, l'analyse thermogravimétrique (*fig.* 1) du produit essoré montre un départ d'eau très rapide dès la température ambiante (vitesse de chauffe : 25 ou 35°/h en présence d'une pression partielle de vapeur d'eau allant de 20 à 600 mm de mercure). Les thermogrammes indiquent aux environs de 80°C un premier changement d'allure dans la déshydratation pour une composition voisine de celle du trihydrate. C'est ce qui nous avait conduits à conclure ([2]) prématurément à l'existence d'une telle phase solide en équilibre avec la solution saturée

à 30°C. Un petit palier sur la courbe thermogravimétrique semble indiquer encore l'existence d'un dihydrate, tandis qu'un monohydrate se manifeste dans un large domaine allant de 140 à 230°C.

Afin de définir la nature des différents hydrates du diborate, nous avons entrepris l'étude des équilibres liquide-solide du système binaire eau-diborate thalleux. Nous avons utilisé la méthode de recherche des équilibres sous pression (solubilité et analyse thermique) développée en ce laboratoire [(5), (6)]. Les résultats conduisent au diagramme d'équilibre représenté par la figure 2. L'étude calorimétrique des invariants fournit la composition des trois hydrates constituant les phases solides.

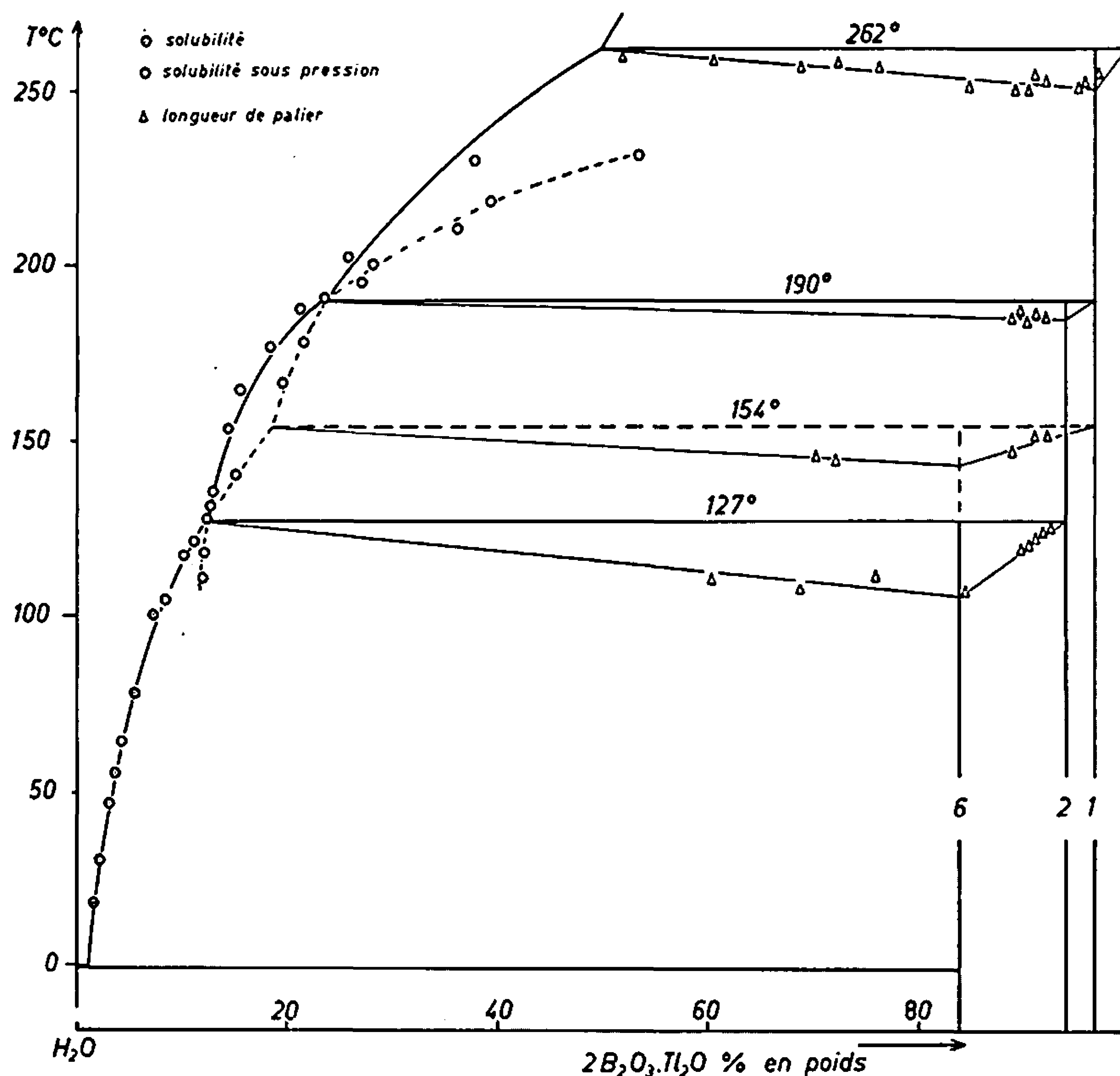


Fig. 2.

C'est un *hexahydrate* qui est en équilibre, à la température ordinaire, avec la solution saturée; sa solubilité croît avec la température. Il aboutit à une réaction péritectique à 127° et donne un dihydrate. Il peut cependant subsister jusqu'à 154°C quand le dihydrate ne fait pas son apparition. Il fournit alors une péritexie métastable avec formation d'un monohydrate.

— Le *dihydrate* conduit à la péritexie stable de 190°C qui fait apparaître le monohydrate. Au-dessus de 190°C, il conduit facilement à des équilibres

métastables, en l'absence de monohydrate (traits discontinus sur la figure 2).

— Enfin le *monohydrate* donne à 262°C une réaction péritectique qui correspond à la déshydratation complète du sel.

Le diborate anhydre issu de cette réaction est vraisemblablement amorphe; en effet, les courbes d'échauffement poursuivies sous pression jusqu'à 450°C montrent souvent un ou deux phénomènes exothermiques qu'on peut interpréter par la cristallisation vers 370°C du diborate α et par la transformation monotropique vers 420°C de la forme γ en variété β. Cette dernière réaction a déjà été observée lors de l'étude du système binaire $B_2O_3.Tl_2O$-B_2O_3 [1].

Les principaux points du diagramme d'équilibre ainsi qu'un certain nombre de valeurs des solubilités sont rassemblés dans le tableau suivant :

T°C.	% en poids de sel anhydre.	Phases solides.	Nature de l'équilibre.
—0,2...	1,00	Glace + $2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O$	Eutexie stable
18.....	1,64	$2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O$	Stable
55.....	3,65	»	»
78.....	5,40	»	»
100.....	7,30	»	»
121.....	11,46	»	»
127.....	12,60	$2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O + 2B_2O_3.Tl_2O.2H_2O$	Péritexie stable
139.....	15,25	$2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O$	Métastable
154.....	18,70	$2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O + 2B_2O_3.Tl_2O.H_2O$	Péritexie métastable
111.....	12,28	$2B_2O_3.Tl_2O.2H_2O$	Métastable
118.....	12,35	»	»
130.....	12,97	$2B_2O_3.Tl_2O.2H_2O$	Stable
153.....	14,30	»	»
164.....	15,63	»	»
176.....	18,54	»	»
190.....	23,70	$2B_2O_3.Tl_2O.2H_2O + 2B_2O_3.Tl_2O.H_2O$	Péritexie stable
195.....	27,11	$2B_2O_3.Tl_2O.2H_2O$	Métastable
210.....	36,36	»	»
231.....	53,58	»	»
166.....	19,63	$2B_2O_3.Tl_2O.H_2O$	Métastable
178.....	21,88	»	»
202.....	25,96	$2B_2O_3.Tl_2O.H_2O$	Stable
230.....	38,07	»	»
262.....	50,00	$2B_2O_3.Tl_2O.H_2O + B_2O_3.Tl_2O$	Péritexie stable

Les trois espèces chimiques ainsi identifiées ont pu être caractérisées aux rayonx X par leurs diagrammes de poudre (*fig.* 3). La répartition des raies spécifiques des espèces chimiques est rendue délicate par suite de leur grand nombre et de la difficulté de cristallisation des produits.

Le spectre de rayonx X attribué à un trihydrate dans une publication précédente ([2]) se révèle donc être celui de l'hexahydrate. Quant au dihydrate les indications déjà fournies ([2]) ne correspondent pas, après nouvel

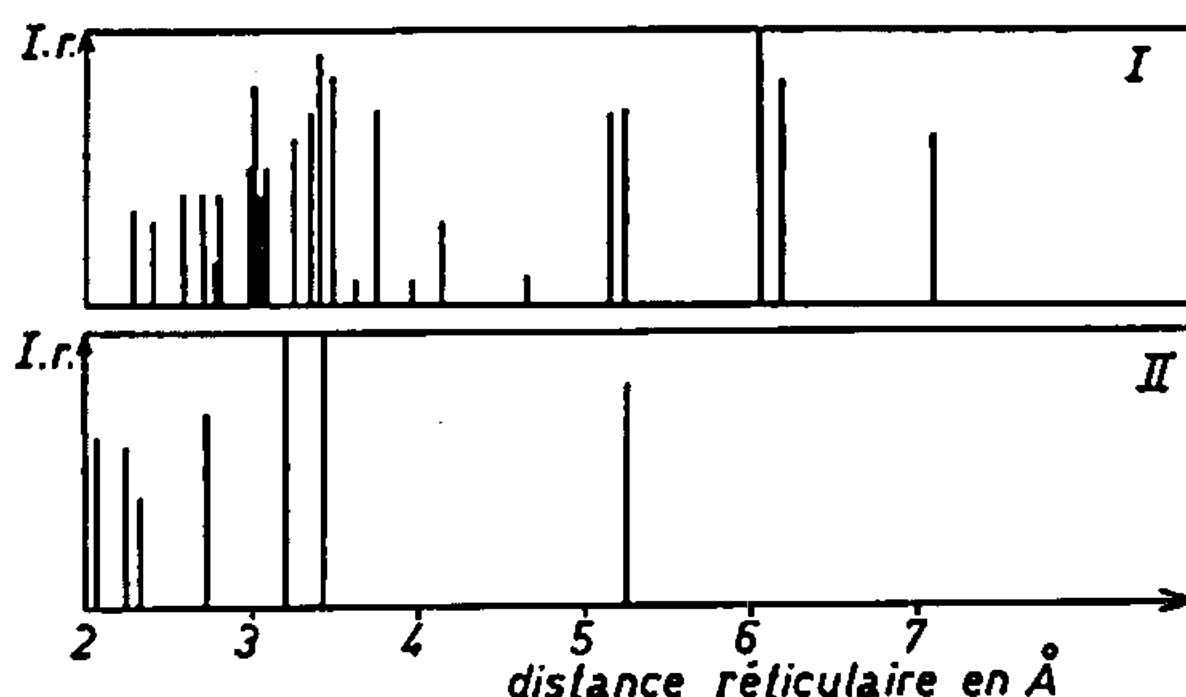


Fig. 3.

examen, à l'espèce pure mais à un mélange d'hydrates. Son diagramme est représenté en (I). Pour conduire le monohydrate (II) à la cristallisation, il a été nécessaire de placer le produit en tube scellé et de le maintenir pendant quelques jours à la température de 180°C.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) Bouaziz et Touboul, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1374.
([2]) Bouaziz et Touboul, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6429.
([3]) Buchtala, *J. Prakt. Chem.*, 88, n° 2, 1913, p. 773.
([4]) Ferrari et Ciccioli, *Gazz. Chim. ital.*, 68, 1938, p. 22.
([5]) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
([6]) Bouaziz, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 1961, p. 356).

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels*, 9, *quai Saint-Bernard*, Bâtiment F, *Paris*, 5e et *Laboratoire de Chimie minérale*, *Faculté des Sciences de Rouen*, *Mont-Saint-Aignan*, *Seine-Maritime*.)

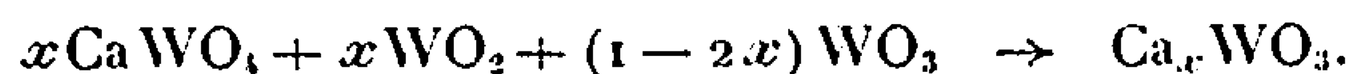
CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle famille de bronzes oxygénés de tungstène à élément d'insertion divalent : la série* Ca_xWO_3. Note (*) de MM. **Daniel Vandeven** et **Michel Pouchard**, présentée par M. Paul Pascal.

Par action de quantités calculées de $CaWO_4$, WO_2 et WO_3 entre 400 et 1000°C les auteurs mettent en évidence cinq phases inédites de formule Ca_xWO_3 et de type « bronzes oxygénés » de tungstène, dont les domaines d'existence en fonction de la température et du taux de calcium inséré ont été délimités. L'accroissement du taux d'insertion entraîne une élévation de la symétrie concordante avec celle due à une augmentation de température, mais alors que le premier phénomène est continu, le second est discontinu.

Nous avons mis en évidence dans une Note récente l'existence de phases de type « bronzes oxygénés » de tungstène de formule Cd_xWO_3, dont la symétrie augmentait avec le taux x en élément inséré ([1]). Ces phases étaient isotypes des variétés monoclinique, orthorhombique et quadratique de WO_3, qui sont caractérisées par des transformations coopératives de type martensitique.

La volatilité du cadmium inséré nous interdisait de préciser les limites d'existence des phases Cd_xWO_3 en fonction de la température. Nous avons donc été amenés à étudier la série homologue Ca_xWO_3, jusque-là inédite, pour laquelle l'élément inséré, le calcium, n'est pas volatil dans le domaine de température exploré.

Les bronzes de calcium ont été préparés en tube scellé de vycor à 800°C suivant la réaction


$$x\,CaWO_4 + x\,WO_2 + (1-2x)\,WO_3 \rightarrow Ca_xWO_3.$$

La durée de la réaction est d'autant plus longue que x est plus élevé; elle varie de 25 à 200 h. Les domaines d'existence des phases obtenues au refroidissement sont indépendants du traitement thermique final, trempe ou refroidissement lent. Nous obtenons tour à tour :

a. $0 < x < 0{,}010$: une phase monoclinique *m* isotype de la variété monoclinique de WO_3. La distorsion monoclinique diminue lorsque x croît, l'angle β passant progressivement de 90°9 à 90°, valeur atteinte pour $x = 0{,}010$.

b. $0{,}010 \leq x < 0{,}030$: une phase orthorhombique *o* isotype de la variété orthorhombique de WO_3. La figure 1 représente l'évolution des paramètres de la phase *o* en fonction de x : lorsque x croît, a et b tendent vers une limite commune (7,386 Å) atteinte pour $x = 0{,}030$; la symétrie est alors quadratique.

Pour $x = 0{,}020$ les paramètres de la phase *o* sont : $a = 7{,}340 \pm 0{,}004$ Å, $b = 7{,}420 \pm 0{,}004$ Å, $c = 3{,}840 \pm 0{,}002$ Å. La densité mesurée dans le bromobenzène ($d_{exp} = 7{,}270 \pm 0{,}007$) implique $Z = 4$ motifs par maille.

c. $0,030 \leq x \leq 0,040$: une phase quadratique q_1 isotype de la variété quadratique de WO_3.

Pour $x = 0,035$ le spectre D. S. peut être indexé avec les paramètres : $a = 5,240 \pm 0,004$ Å, $c = 3,854 \pm 0,002$ Å. La densité impose Z = 2 motifs par maille. Le domaine d'existence de q_1 est trop étroit pour qu'une variation sensible des paramètres puisse être mise en évidence.

d. $0,040 < x < 0,095$: un domaine biphasé, dans lequel coexistent deux phases quadratiques q_1 et q'_2.

e. $0,095 \leq x < 0,105$: une phase quadratique, isotype également de WO_3 quadratique, que nous appelons q'_2 par homogénéité avec la série Cd_xWO_3. Le spectre D. S. de $Ca_{0,10}WO_3$ s'indexe avec les paramètres : $a = 5,292 \pm 0,004$ Å, $c = 3,832 \pm 0,002$ Å (Z = 2).

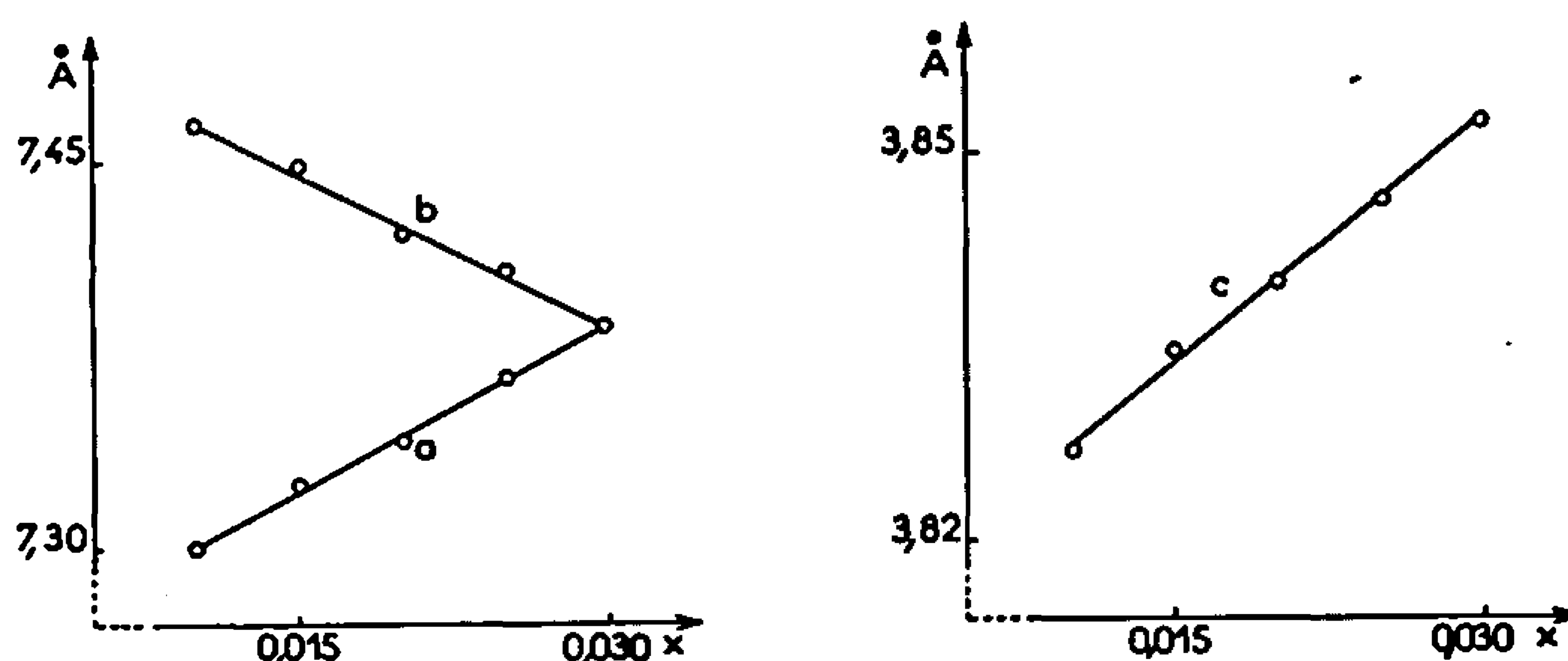


Fig. 1.

f. $0,105 \leq x \leq 0,125$: une phase cubique *c* de paramètres :

$$a = 3,790 \pm 0,002 \text{ Å} \qquad (Z = 1)$$

et de structure perovskite lacunaire.

g. $x > 0,125$: un mélange de $Ca_{0,125}WO_3c$, de tungstate $CaWO_4$ et d'oxyde $W_4O_{11}\gamma$.

Nous avons étudié l'évolution structurale en fonction de la température des phases correspondant à $x = 0,005$, 0,010, 0,025, 0,034, 0,040, 0,095 et 0,100. Par interpolation des valeurs obtenues pour les paramètres nous avons pu déterminer les températures de transformation et délimiter les divers domaines d'existence dans un diagramme composition-température ([2]) (*fig.* 2). Les températures auxquelles se produisent les changements de phase sont d'autant plus basses que le taux en élément inséré est plus élevé, l'introduction progressive d'atomes étrangers dans les lacunes de WO_3 monoclinique entraînant des élévations de symétrie analogues à celles observées par accroissement de température. L'influence du calcium est plus importante que celle de la température en ce sens qu'on aboutit à des phases cubiques qui n'ont jamais été observées pour WO_3 à haute température. Elle est plus notable que celle du sodium,

puisque les phases Na_xWO_3 cubiques n'existent que pour des valeurs de x sensiblement plus élevées ([3]).

Les phases pauvres en calcium sont stables jusque vers 1200°C; au-delà de 1000°C les plus riches perdent progressivement du calcium métallique,

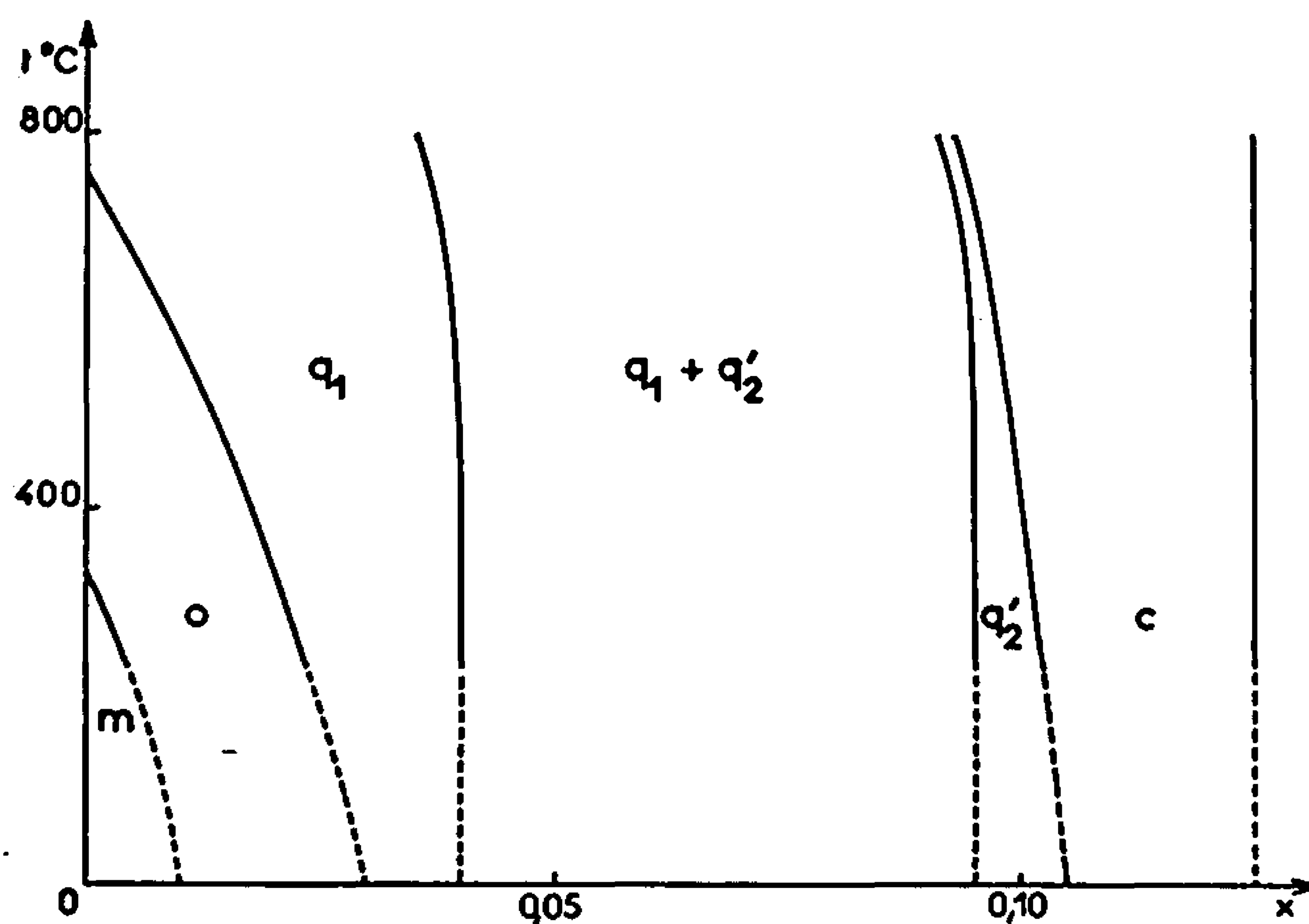


Fig. 2.

qui se volatilise, en donnant des phases plus pauvres ainsi qu'un résidu de $CaWO_4$ et de $W_4O_{11}\gamma$. Par action de l'oxygène les bronzes Ca_xWO_3 s'oxydent dès 400°C en $CaWO_4$ et WO_3 ([4]).

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) D. Vandeven, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 288.

([2]) D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* (à paraître).

([3]) B. W. Brown et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 963.

([4]) La Direction des Recherches et des Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de composés ternaires de terres rares, les oxyséléniures* $L_4O_4Se_3$. Note (*) de MM. **Parviz Khodadad**, **Jérôme Dugué** et **Claude Adolphe**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit les composés $L_4O_4Se_3$ avec L = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er et Yb actuellement obtenus. La symétrie cristalline, définie à partir d'un monocristal, est celle d'un réseau orthorhombique de groupe spatial A *mmm* ou A *mm* 2. La structure cristalline complète est à l'étude.

Dans une Note précédente (1) nous avons relaté l'existence d'une série de composés ternaires de formule $L_2O_2S_2$, où L représente les éléments de terres rares, de La à Nd inclus. Le composé correspondant du cérium s'était révélé différent des autres tant par sa composition chimique que par son réseau cristallin. Nous avions décrit une maille quadratique pour les trois composés de La, Pr et Nd à partir des diagrammes Debye-Scherrer. Pour le composé de cérium l'interprétation du diagramme de poudre s'était révélée impossible. Récemment, Marcon (2) a décrit un composé de formule $Ce_4O_4S_3$, monoclinique, qui s'avère être celui annoncé par nous.

Comme suite aux travaux ci-dessus, nous avons cherché à préparer également des composés dans lesquels la teneur en sélénium soit supérieure à celle rencontrée dans les oxyséléniures L_2O_2Se préparés dans notre laboratoire (3). L'une des premières préparations que nous ayons réalisées partait d'un mélange de 2 $CeO_2 + Ce_2Se_3$. Ce mélange est chauffé, en tube vidé d'air et scellé, aux environs de 580°C. Du sélénium élémentaire se libère et le diagramme Debye-Scherrer du produit ainsi obtenu est différent de ceux des composés connus de la famille. L'analyse chimique nous donne la formule $Ce_4O_4Se_3$. A partir de cette donnée, nous avons utilisé des protocoles préparatoires qui consistaient à chauffer :

— un mélange de composition 2 $CeO_2 + Ce_2Se_3$;

— un mélange de 2 $L_2O_3 + L_2Se_3 +$ 1,5 Se;

— le mélange de 2 L_2O_2Se + Se.

La température à laquelle la combinaison est rapidement réalisée se situe aux environs de 800°C. On termine la préparation à une température nettement inférieure, de l'orde de 600°C, pour parer à une éventuelle décomposition du produit recherché. Le régime qui consiste à chauffer le mélange réactionnel aux environs de 600°C pendant plusieurs jours, nous semble plus adéquat si l'on ne tient pas compte de la durée exigée.

Les composés $L_4O_4Se_3$ existent manifestement pour tous les éléments de terres rares. Nous avons notamment préparé ceux de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er et Yb (*voir* tableau II). L'étude cristallographique a été effectuée sur un monocristal de $La_4O_4Se_3$ à l'aide d'une chambre de précession et avec le rayonnement K_α du molybdène. Le réseau cristallin est orthorhombique et ses constantes sont : a = 8,552 Å, b = 13,122 Å et c = 4,101 Å.

Avec ces paramètres, on calcule une densité de 6,18 g/cm³; la maille contient deux unités $La_4O_4Se_3$; expérimentalement, nous avons trouvé 6,19 g/cm³. Les réflexions observées sur les différentes strates sont compatibles avec des groupes spatiaux : A *mmm* et A *mm* 2, indiscernables au stade actuel de notre travail. A partir des données ci-dessus nous avons interprété le diagramme Debye-Scherrer de $La_4O_4Se_3$ (tableau I). Conjointement sont données (tableau II) les constantes cristallines des sept autres composés isotypes de la famille dont nous disposons à ce moment. L'étude de la structure cristalline se poursuit actuellement sur le composé du lanthane.

TABLEAU I.

Diagramme de Debye et Scherrer de $La_4O_4Se_3$.

d(Å).	I.	h, k, l.	d(Å).	I.	h, k, l.
6,592	m	0 2 0	2,052	F	0 0 2 ; 4 2 0
3,604	F	1 1 1 ; 2 2 0	1,969	mF	2 5 1
3,013	FF	0 3 1	1,882	mf	4 1 1
2,904	F	2 1 1	1,784	mF	2 2 2 ; 4 4 0
2,625	mF	3 2 0 ; 2 4 0	1,746	mF	4 3 1
2,458	f	2 3 1	1,618	mF	2 4 2
2,316	mf	3 1 1	1,591	mF	2 7 1
2,201	mf	0 6 0	1,545	mF	2 8 0
2,145	f	3 4 0 ; 4 0 0	1,537	mf	4 6 0
			1,500	f	0 6 2

TABLEAU II.

	a(Å).	b(Å).	c(Å).	d(calculée) (g/cm³).	d(mesurée) (g/cm³).
$La_4O_4Se_3$	8,552	13,122	4,101	6,18	6,19
$Ce_4O_4Se_3$	8,50	13,00	4,03	6,42	6,29
$Pr_4O_4Se_3$	8,49	12,97	4,02	6,48	6,42
$Nd_4O_4Se_3$	8,44	12,71	3,96	6,86	6,76
$Sm_4O_4Se_3$	8,36	12,62	3,93	7,22	7,08
$Gd_4O_4Se_3$	8,37	12,64	3,88	7,50	7,35
$Er_4O_4Se_3$	8,17	12,36	3,75	8,48	–
$Yb_4O_4Se_3$	8,15	12,33	3,73	8,78	–

Du point de vue chimique, le fait essentiel qui caractérise les composés $L_4O_4Se_3$ est leur comportement vis-à-vis des acides. Le produit mis en contact avec de l'acide chlorhydrique dilué, à l'abri de l'air dans un appareil adéquat, donne naissance à de l'hydrogène sélénié, H_2Se et du sélénium élémentaire; le métal passe entièrement en solution. Les déterminations quantitatives donnent le rapport

$$\frac{H_2Se}{Se} = 2.$$

Cela rappelle le comportement des polyséléniures L_2Se_3 [4] pour lesquels également s'observe cette double répartition du sélénium. Ceci dénote l'existence de groupement disélénié $(Se-Se)^{2-}$ au sein des oxyséléniures $L_4O_4Se_3$ par différence d'avec les oxyséléniures L_2O_2Se. Il n'est pas impossible que par un lien très étroit la constitution des premiers découle de celle des seconds. C'est ce que nous cherchons à déterminer dans notre étude de la structure de ces composés. On peut noter d'autre part que la décomposition thermique des $L_4O_4Se_3$ sous vide libère une partie du sélénium et l'on obtient de l'oxyséléniure L_2O_2Se..

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) P. Khodadad, T. Tek, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2235.
(2) J. P. Marcon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1475.
(3) A. Benacerraf, M. Guittard, L. Domange et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1920.
(4) A. Benacerraf, *Thèse d'État de Pharmacie*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Equipe associée au C. N. R. S., et Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Observation de bandes de précipitation de titane dans le carbure de titane sous-stœchiométrique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chermant** et **Alfred Deschanvres**, transmise par M. Georges Chaudron.

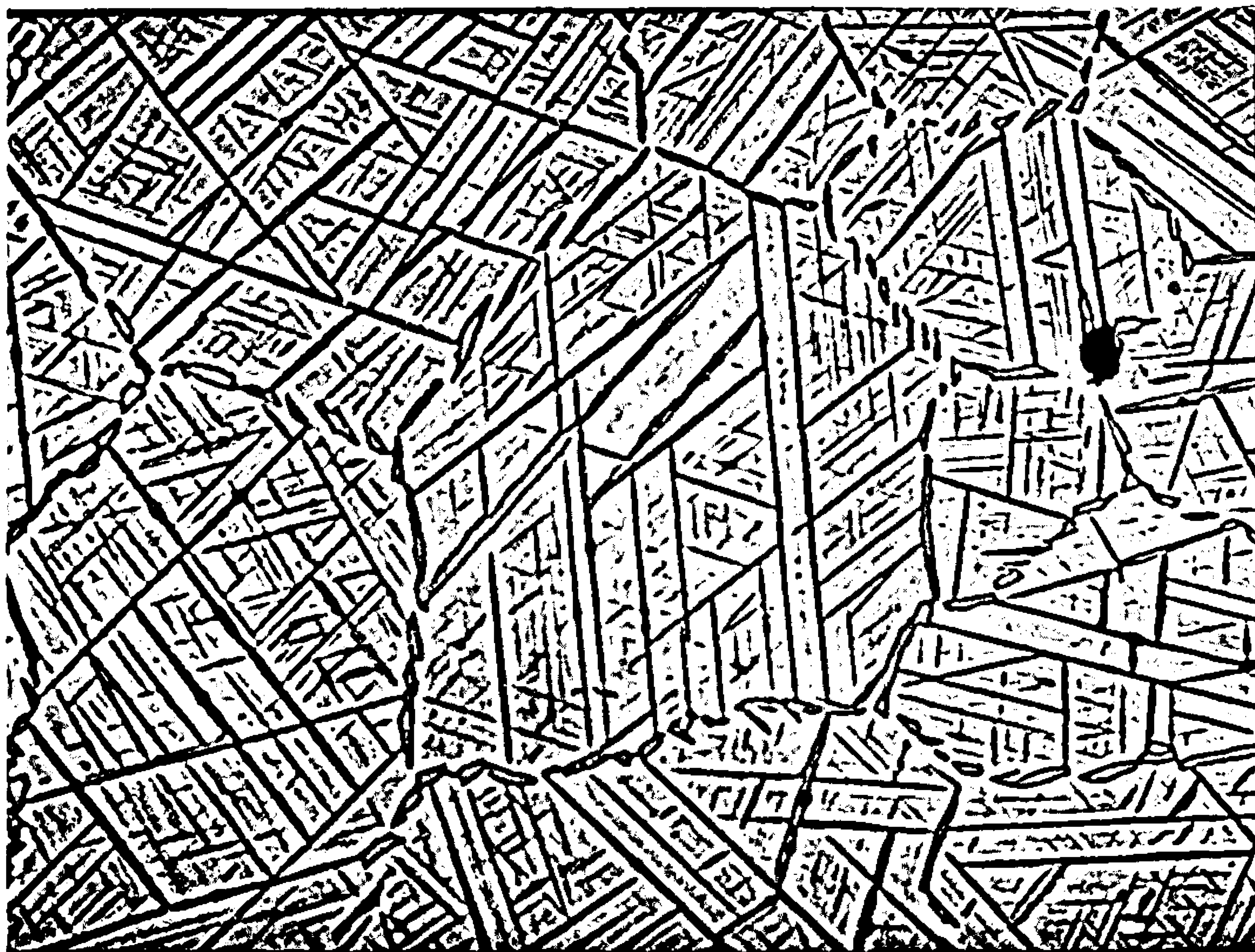
La phase carbure de titane de faible stœchiométrie chauffé à 1300°C au moins, en présence de titane, laisse apparaître au refroidissement des bandes très développées de titane précipité dont on décrit les aspects en fonction des conditions de traitement.

Lors d'une étude systématique sur le frittage du carbure de titane, sous un vide secondaire de 10^{-5} mm de mercure environ, à des températures variant de 1300 à 1700°C, nous avons observé par métallographie optique dans des mélanges biphasés titane-carbure de titane, de composition globale en carbone comprise entre 0,05 et 0,45 atome de carbone pour un atome de titane, l'apparition sur les cristaux de carbure, de bandes de précipitation groupées, pour chaque cristal, en quelques orientations bien précises (*voir* photo, G × 420). En outre, on remarque que ces plaquettes ne se croisent pas en général, une plaquette se termine donc soit à la rencontre d'une autre, soit à la frontière du cristal. Enfin, l'examen au microscope électronique de réplique en deux temps nickel-carbone de carbure de titane a permis de constater que ces bandes n'avaient pas de structure fine. Par des polissages répétés des mêmes plages, on peut montrer que ces bandes ne correspondent pas à un accident limité à la surface du métal; il ne peut donc s'agir de bandes de glissement dues aux contraintes mécaniques au refroidissement. Les examens en lumière oblique montrent également qu'il ne peut s'agir ni de macles, ni de bandes d'extrusion auxquelles l'aspect de ces bandes aurait pu également faire penser. On peut noter que des bandes de précipités, d'aspect très voisin, ont été décrites dans le système Ta_2C-TaC (1).

Nous avons alors entrepris l'étude des conditions d'apparition de ce précipité en fonction de la composition et des traitements thermiques. Pour observer la phase précipitée, il est nécessaire que le carbure soit au contact du titane pour des compositions supérieures à 0,45 atome de carbone par atome de titane, la phase titane disparaît et les cristaux ne présentent plus de bandes, de même si l'on opère dans un solvant métallique autre que le titane, comme le cobalt. Lorsque le temps de réaction est trop court, et que les cristaux de carbure ne sont pas homogènes, la précipitation est effectivement limitée aux cristaux les plus pauvres en carbone. Enfin, ces bandes de précipitation peuvent également apparaître sur des fils de titane partiellement carburés par du méthane. Ces teneurs en carbone correspondent sensiblement aux régions biphasées du diagramme titane-carbone [(2), (3)].

Ces bandes de précipitation sont constituées de titane saturé en carbone comme le montrent les attaques chimiques, la microdureté et les analyses à la microsonde de Castaing; en effet, on a trouvé une proportion de carbone sensiblement la même dans les bandes et dans la solution solide de titane saturée en carbone, quatre fois plus grande dans le carbure.

L'influence des traitements thermiques a conduit aux résultats suivants : des bandes de précipitation n'apparaissent que pour des cristaux de TiC chauffés à une température minimale de 1300°C. De plus, pour une même



température de traitement de frittage, l'épaisseur des bandes de précipitation est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est plus faible. Ainsi après un palier de 4 h à 1500°C, une descente de 25°C/mn donnera des bandes fines (quelques dixièmes de micron) alors qu'une descente de 35°C/h donnera des bandes larges (quelques microns), leurs longueurs restant de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns.

Sur les échantillons dont les bandes sont suffisamment larges pour pouvoir faire des empreintes de microdureté, on a trouvé les valeurs suivantes (microdureté Vickers) 960 kg/mm² pour la phase carbure, 610 kg/mm² pour les bandes, 470 kg/mm² pour la solution solide de titane saturée en carbone. La faible valeur de la microdureté de la phase carbure de titane montre bien qu'elle est de faible stœchiométrie en carbone. La valeur plus élevée de la dureté des bandes par rapport à celle de la phase titane peut être due à une saturation en carbone ou à un effet méca-

nique parasite dû à la faible dimension des bandes, dans lesquelles on a dû faire la mesure de microdureté.

On peut remarquer que la structure et les dimensions des mailles des deux phases titane et carbure de titane peuvent permettre une précipitation des plans (0001) du titane α parallèles aux plans (111) du carbure de titane. Il reste à préciser cette orientation et le mécanisme de cette précipitation. Une étude récente [4] a montré qu'une addition même assez faible de bore au carbure de titane produisait des fautes d'empilement, ce qui semble confirmer la variation notable de l'énergie de faute d'empilement en fonction de la composition de ces phases [5].

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) G. Santoro et H. B. Probst, *Advances in X Ray. analysis*, 7, 1963, p. 9.

(2) I. Cadoff, J.-P. Nielsen et D. Miller, 2 *plansee Seminar*, Reutte (Tirol), 1955, p. 50/55.

(3) R. L. Bickerdike et G. Hughes, *Journal of less common metai*, 1, 1959, p. 42.

(4) J. Venables, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 1966, p. 413.

(5) Contrat DRME, n° 64 34241-00-480-75-01.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences de Caen, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de borures au moyen de trifluorure de bore.* Note (*) de M. **Philippe Pichat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'aspect thermodynamique de l'action de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du titane et du zirconium sur le trifluorure de bore a été considéré à des températures comprises entre 500 et 2 500°K puis nous avons commencé l'étude expérimentale de ces réactions. On obtient avec l'aluminium à 1200°C un composé quadratique dont le spectre de diffraction de rayons X présente des caractères intermédiaires entre celui de α-AlB_{12} et celui d'une forme de bore quadratique décrite par Talley. Par élévation de température ces phases se transforment en bore rhomboédrique β. A 1600°C on observe avec le calcium, le titane et le zirconium respectivement la formation d'hexaborure de calcium, de diborure de titane et de diborure de zirconium.

La réduction du trifluorure de bore par l'hydrogène dans l'étincelle permet de recueillir du bore cristallisé ([1]). Le rendement de cette réaction dans un chalumeau à plasma est de 30 %. La teneur en bore du produit recueilli atteint 94,6 % ([2]).

Le mélange obtenu en chauffant du sodium et du trifluorure de bore dans un réfractaire de quartz contient du fluorure de sodium, du sesquioxide de bore et du silicium provenant du réacteur [([3]), ([4])]. En effet le trifluorure de bore attaque dès 300°C la silice en libérant du fluorure de silicium réduit par le sodium en silicium et du sesquioxyde de bore.

Après Hampe [([5]), ([6])] Haenni fait passer pendant 45 h du trifluorure de bore sur l'aluminium porté à 800°C et pense obtenir une quantité minime d'AlB_{12}, sans avoir effectué d'analyse cristallographique ([7]). Récemment J. S. Spevack essaie de réduire le trifluorure de bore au moyen d'aluminium, mais la réaction s'arrête immédiatement ([8]). Beketoff déclare avoir obtenu du bore en réduisant le trifluorure de bore par le zinc ([9]).

R. Delavault évite l'oxydation du magnésium fondu en le plaçant dans une atmosphère contenant 1/1000 de trifluorure de bore. Il avance l'hypothèse que la formation de « bore dissous » inhiberait l'oxydation du bain de magnésium à l'air ([10]). P. Hagenmuller et R. de Pape obtiennent du bore en prenant comme réducteur l'hydrure de calcium ([11]). L'étude thermodynamique de la réduction du trifluorure de bore par l'aluminium, le calcium, le magnésium, le titane et le zirconium à des températures comprises entre 500 et 2 500°K montre qu'on pourrait théoriquement préparer du bore au moyen de ces réducteurs.

Nous avons étudié expérimentalement ces réactions en utilisant des techniques proches de celles décrites précédemment de façon à se placer dans des conditions thermodynamiques et cinétiques favorables et, pour essayer d'éviter les phénomènes de pollution dus, en particulier, au trifluorure de bore ([12]). Les nacelles utilisées avec le titane et le zirconium présentent une ouverture du côté correspondant à l'arrivée du trifluorure de bore pour assurer une meilleure réaction. Le débit de trifluorure de

bore est sensiblement 10 l/h. L'aluminium, le calcium et le magnésium contiennent 0,1 % d'impuretés, le titane 0,75 %, le zirconium 1 %.

Avec l'aluminium la vitesse de la réaction devient appréciable (à l'œil nu) à partir de 1000°C. Le produit obtenu à 1200°C contient, outre l'aluminium et le trifluorure d'aluminium, un composé quadratique. Ce dernier a un spectre de diffraction très proche de celui de α-AlB_{12}. Il faut noter cependant que la succession des intensités n'est pas toujours exactement la même, qu'elle peut varier légèrement d'un spectre à l'autre et qu'on observe des formes cristallines intermédiaires entre celle de α-AlB_{12} et celle du bore quadratique décrit par Talley ([13]). Cette remarque concorde avec les observations de Matkovich ([14]). Il est probable que les conditions cinétiques de cristallisation jouent ici un rôle important comme dans le cas de ($BCl_3 + Zn$) ([15]). Nous obtenons du bore rhomboédrique β en élevant la température à 1650°C et en maintenant le chauffage pendant une demi-heure après que l'émission de fluorure d'aluminium semble terminée. La phase cristallisée recueillie est constituée uniquement par du bore rhomboédrique β. Les diagrammes de Debye et Scherrer ($Cu\,K_\alpha$) comportent 17 raies qui, toutes, peuvent être indexées en fonction de la maille décrite par Hoard et Newkirk ([16]).

La réaction globale peut être schématisée par l'équation

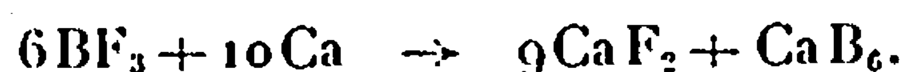


$$BF_3 + Al \rightarrow B + AlF_3.$$

La teneur minimale du bore obtenu peut être estimée à 98,7 %. Le trifluorure de bore utilisé contient 1 % d'impuretés (chiffre donné par le fabricant). Nous avons dosé le bore total par la soude en présence de mannitol après élimination des ions gênants.

Les échantillons ont été analysés par spectrographie d'émission : ils contiennent du magnésium ($< 60.10^{-6}$), du silicium ($< 250.10^{-6}$), du fer ($< 200.10^{-6}$), de l'aluminium ($< 6\,000.10^{-6}$) et du cuivre ($< 40\,.10^{-6}$). Le produit recueilli sur les parois de la nacelle peut contenir des carbures de bore et du borocarbure d'aluminium $C_2Al_3B_{48}$ décrit par Matkovich ([18]). L'utilisation d'une nacelle de nitrure de bore supprime cette pollution. La réduction du trifluorure de bore par le magnésium, et par le calcium est extrêmement rapide dès 1000°C. Le fluorure de magnésium constitue la seule phase cristallisée obtenue à 1600°C avec le magnésium. La vitesse de cette réaction est sans doute bien supérieure à la vitesse de cristallisation du bore et des borures. La phase cristallisée obtenue à 1600°C avec le calcium comprend outre ce métal, le fluorure de calcium, et l'hexaborure de calcium.

La réaction peut être schématisée par l'équation



$$6BF_3 + 10Ca \rightarrow 9CaF_2 + CaB_6.$$

La vitesse de réduction du trifluorure de bore par le titane ($< 100\,\mu$) et par le zirconium ($< 250\,\mu$) est appréciable respectivement dès 1200

et 900°C. On prépare à 1600°C avec le zirconium un borure dont la teneur en bore est de 24 %. A 1550°C la teneur en bore du produit recueilli atteint 19,9 %. Le diborure de zirconium caractérisé par huit raies de diffraction de rayons X constitue la seule phase cristallisée observée. La teneur théorique en bore de ce réfractaire est 19,15 %. A 1600°C nous obtenons avec le titane un composé dont la teneur en bore atteint 33,4 %. Les phases observées renferment uniquement du borure de titane TiB_2 caractérisé par huit raies de diffraction de rayons X et dont la teneur théorique en bore est de 31,09 %.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) J. Cueilleron, *Thèses*, Faculté des Sciences de Paris, série A, nos 2089/2965, Masson et Cie, Paris, 1944.

(2) G. E. Biggerstaff, W. R. Collier, R. L. Harries et W. R. Rossmassler, *U.S.A.E.C.*, KY-453, February 26, 1964.

(3) A. Chrétien, *Le bore*, in P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1961.

(4) A. E. Newkirk, Ben Post et Roy M. Adams, *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publishers, New-York, 1964.

(5) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Verlag Weinheim/Bergstrasse*, XIII, 1926 et 1954.

(6) W. Hampe, *Lieb Ann.*, 183, 1876, p. 82-90.

(7) P. Haenni, *Rev. Met.*, 23, 1926, p. 343.

(8) J. S. Spevack et A. Kurtz, *U.S.A.E.C.*, A-1246.

(9) Beketoff, *Bull. Soc. chim Fr.*, séance du 11 mars 1859, p. 22-24.

(10) P. Delavault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 1, 1934, p. 419.

(11) (*a*) P. Hagenmuller et R. de Pape, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 119; (*b*) R. de Pape, *Thèse*, Faculté des Sciences de Bordeaux.

(12) Ph. Pichat, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1121.

(13) C. P. Talley, B. Post et S. La Placa, *Boron Synthesis, Structures and Properties*, Plenum Press, Inc. New York, 1960, p. 83-84.

(14) V. I. Matkovich et R. F. Giese, *Z. Krist*, 122, 1965, p. 116.

(15) M. Picon, Ph. Pichat et J. Cueilleron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5877.

(16) J. L. Hoard et A. E. Newkirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 70.

(17) V. I. Matkovich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 12, 1964, p. 2337.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Lyon, 93, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des spectres protoniques de diverses séries de dérivés de substitution du nickel tétracarbonyle.* Note (*) de MM. **René Mathieu** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'observation des spectres protoniques des dérivés de substitution du nickel carbonyle $Ni(CO)_{4-q}$ $[P(OCH_3)_r Cl_{3-r}]_q$ ($q = 1$, 2, 3, 4 et $r = 1$, 2, 3) fournit un moyen d'évaluer la constante de couplage J_{P-P} entre atomes de phosphore *chimiquement équivalents*. Une corrélation entre cette constante et l'importance de la composante π de la liaison de coordination M—P est suggerée.

L'étude par résonance magnétique nucléaire de coordinats L liés à un métal de transition M, par exemple dans le cas des dérivés des métaux carbonyle $M(CO)_{p-q}L_q$, s'annonce particulièrement intéressante lorsque L est une molécule du type PR_3. Notamment, lorsque les complexes contiennent plus d'un coordinat L ($q > 1$), on constate [([1]) à ([4])] qu'en règle générale, les spectres de résonance protonique des groupements R ne sont plus justiciables d'une interprétation simplifiée. Ceci traduit l'influence de la constante de couplage phosphore-phosphore et une analyse plus complète offre, du moins en principe, la possibilité d'évaluer ce couplage entre des atomes de phosphore chimiquement équivalents.

A ce point de vue, une étude ([4]) des dérivés de substitution du molybdène hexacarbonyle a montré l'intérêt de choisir pour coordinat L le phosphite de méthyle $P(OCH_3)_3$ (ou triméthoxyphosphine) en raison de la simplicité de son spectre protonique et de la valeur moyenne de sa constante de couplage J_{P-H}. Les mêmes avantages se retrouvent dans le cas des méthoxydichloro et diméthoxymonochlorophosphines. La présente Note rapporte certains des résultats obtenus en résonance protonique dans le cas des dérivés de substitution du nickel tétracarbonyle par ces trois coordinats; elle mentionne également pour comparaison, le cas du *cis*-bis (triméthoxyphosphine) tétracarbonyle molybdène obtenu récemment à l'état pur ([5]).

D'une façon générale, les dérivés $Ni(CO)_{4-q}$ $[P(OCH_3)_r Cl_{3-r}]_q$ sont obtenus par les procédés classiques ([6]) à l'exception du dérivé tétrakis (triméthoxyphosphine) nickel pour lequel nous avons pu adapter la méthode de synthèse à partir du nickelocène indiquée, pour d'autres cas, par Olechowski et coll. ([7]). Les spectres de résonance protonique eux-mêmes et le contrôle spectrographique infrarouge ont été retenus comme critères de pureté.

Les dérivés étudiés appartiennent au type A, A′, A″, ..., X_n, X'_n, X''_n, ..., avec dans ce cas q atomes chimiquement équivalents de type A et $n = 3r$. La partie A des spectres a été observée en résonance de l'atome ^{31}P ([8]) et ne sera pas considérée ici.

En ce qui concerne le spectre protonique (partie X) Harris prévoit ([9]) qu'il doit être symétrique par rapport à la fréquence de résonance ν_0 des protons méthoxyliques et comporter notamment un doublet provenant des états de spin maximal ($\alpha\alpha\alpha\ldots$) et minimal ($\beta\beta\beta\ldots$) des atomes A. L'intensité de ce doublet représente la fraction $(1/2)^{q-1}$ de l'intensité totale des transitions X et son intervalle J est égal à la somme

Spectres de résonance protonique.

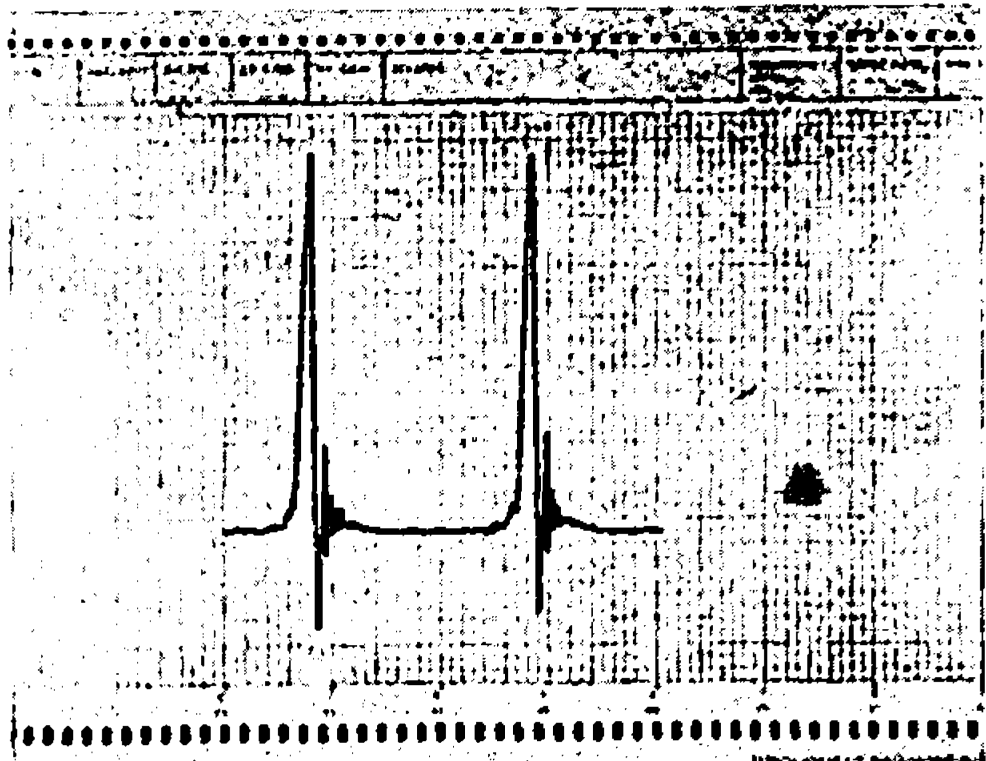


Fig. 1.

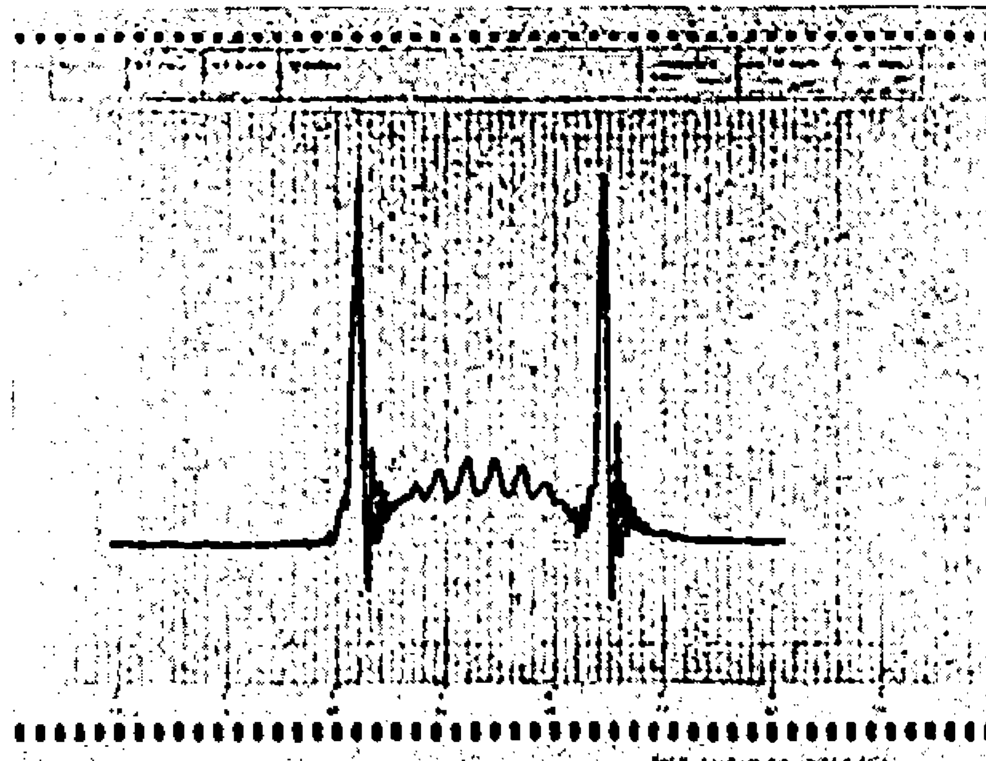


Fig. 3.

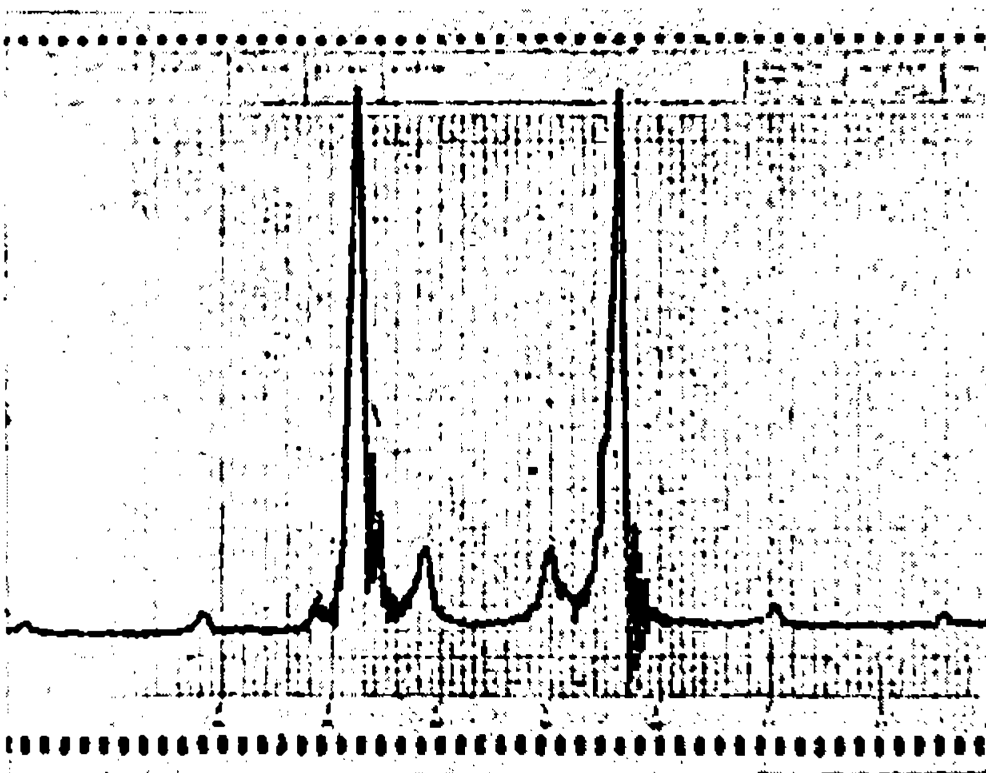


Fig. 2.

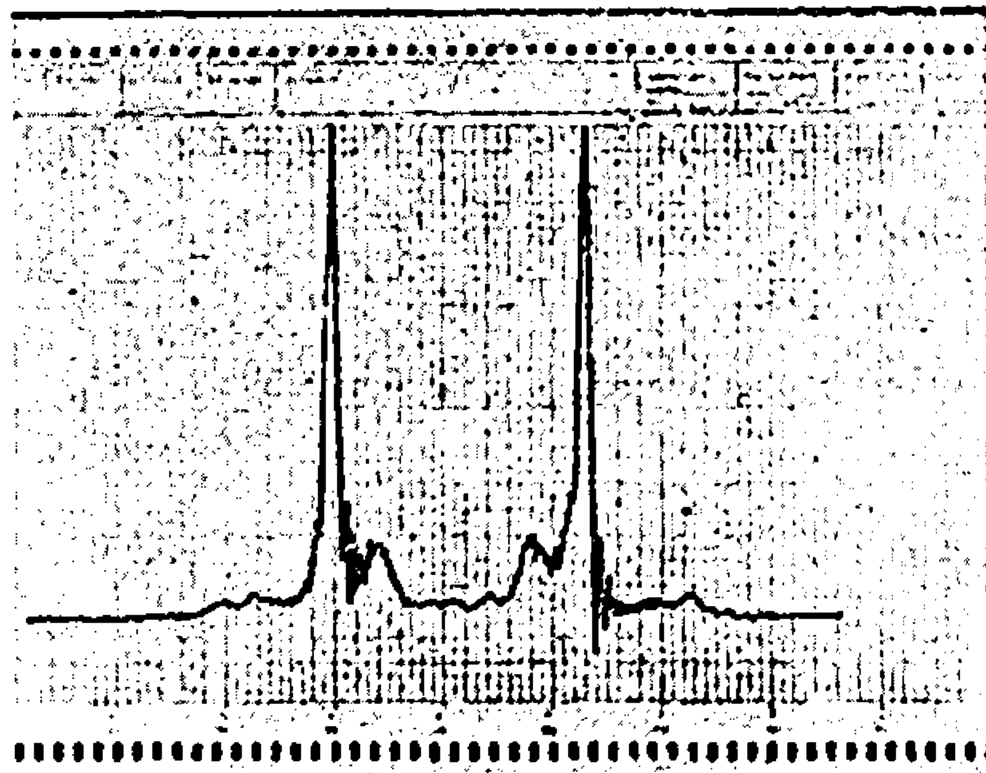


Fig. 4.

Fig. 1. — $Ni(CO)_3P(OCH_3)_3$ ($\delta_{TMS} = -3{,}55.10^{-6}$; $J = 12{,}5$ Hz).
Fig. 2. — $Ni(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ ($\delta_{TMS} = -3{,}46.10^{-6}$; $J = 11{,}8$ Hz).
Fig. 3. — *cis*-$Mo(CO)_4[P(OCH_3)_3]_2$ ($\delta_{TMS} = -3{,}56.10^{-6}$; $J = 11{,}0$ Hz).
Fig. 4. — $Ni(CO)[P(OCH_3)_3]_3$ ($\delta_{TMS} = -3{,}55.10^{-6}$; $J = 11{,}6$ Hz).

$J_{AX} + J_{A'X} + J_{A''X} \ldots$. Les figures 1, 2, 4 et 5 montrent comment l'allure des spectres peut évoluer lorsque q prend successivement les valeurs 1, 2, 3 et 4.

Dans le cas où $q = 2$, c'est-à-dire pour le système $X_nAA'X'_n$, des expressions explicites pour les transitions X ont été obtenues dans l'hypothèse d'un couplage $J_{XX'}$ nul, par Harris ([10]). On peut prévoir ainsi deux cas extrêmes :

— si le couplage J_{P-P} est important par rapport au couplage J_{P-H}

le spectre X prend l'apparence d'un triplet 1.2.1 (spectre « abusivement simple »);

— si J_{P-P} est nul, le spectre X consiste en un simple doublet.

Lorsque le couplage J_{P-P} est appréciable, mais cependant pas très grand vis-à-vis du couplage J_{P-H}, on peut s'attendre à observer des spectres

Spectres de résonance protonique.

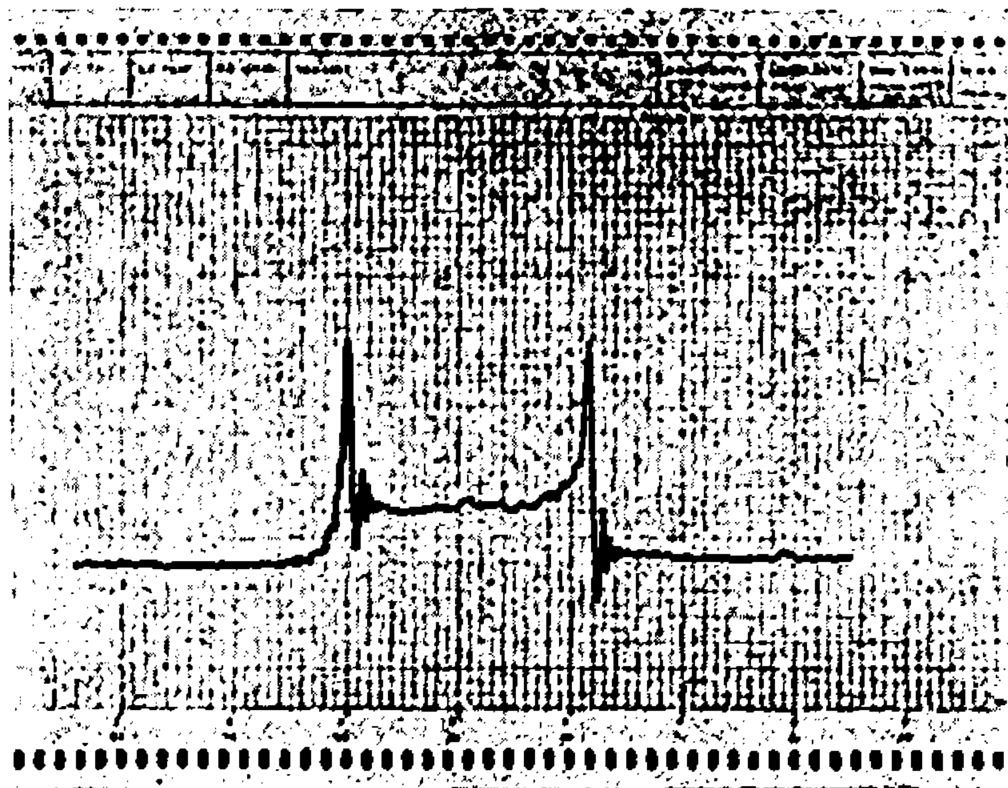


Fig. 5.

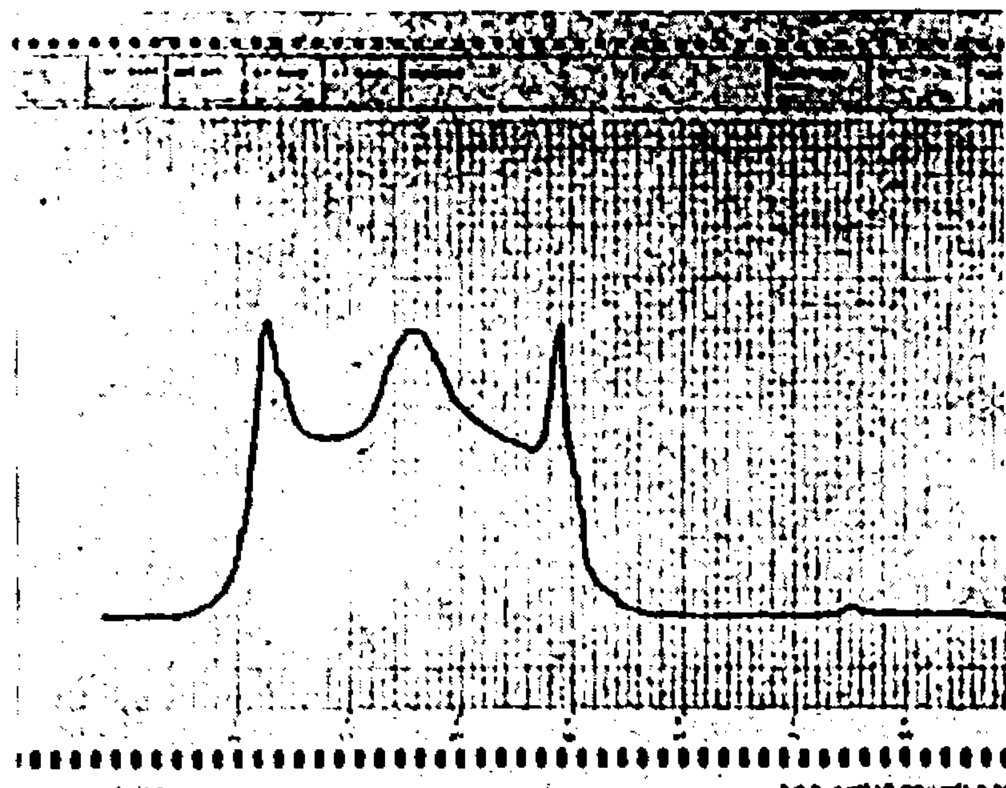


Fig. 6.

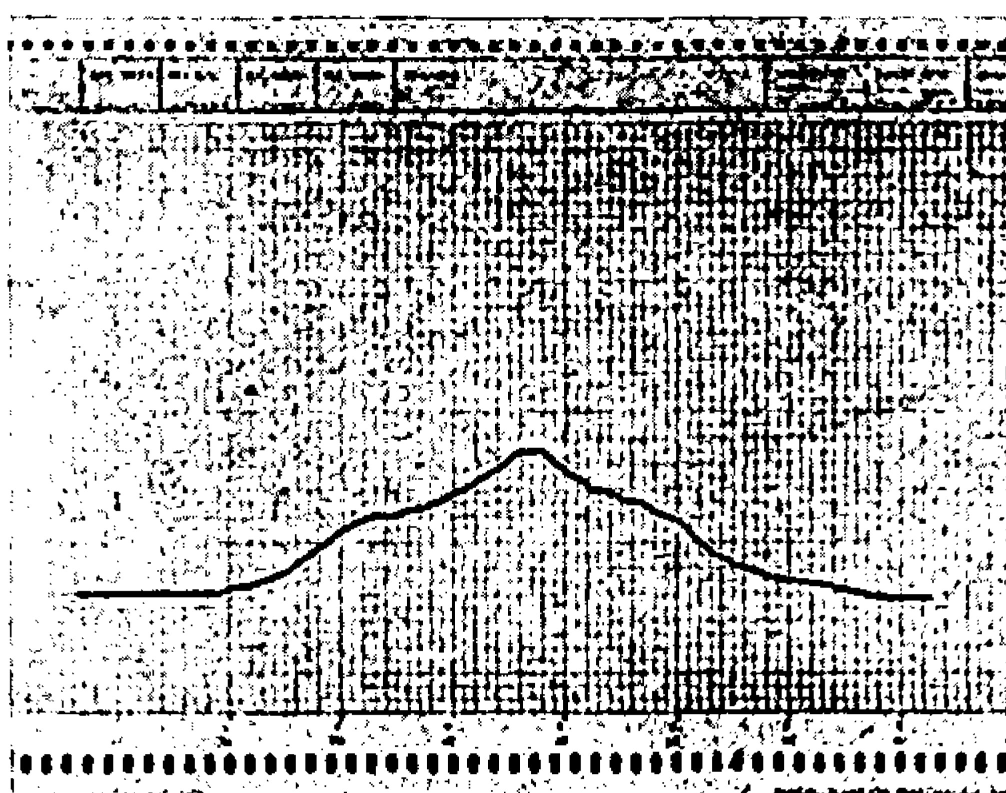


Fig. 7.

Fig. 5. — $Ni[P(OCH_3)_3]_4$ ($\delta_{TMS} = -3{,}69.10^{-6}$; $J = 10{,}8$ Hz).

Fig. 6. — $Ni[P(OCH_3)_2Cl]_4$ ($\delta_{TMS} = -3{,}70.10^{-6}$; $J = 12{,}7$ Hz).

Fig. 7. — $Ni[P(OCH_3)Cl_2]_4$ ($\delta_{TMS} = -3{,}88.10^{-6}$; $J = 13{,}2$ Hz environ).

protoniques d'aspect intermédiaire d'autant plus voisins des cas extrêmes que J_{P-P} est, ou très important ou négligeable.

Le spectre du dérivé $Ni(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ se rattache manifestement à ce type intermédiaire (*fig.* 2). Pour évaluer le couplage J_{P-P}, diverses méthodes de comparaison qualitative (2) ou de simulation approximative [(3), (11)] ont déjà été utilisées. Nous pensons que la comparaison peut devenir assez précise, lorsqu'on dispose de spectres de référence directement interprétables par les formules de Harris. Un premier exemple d'un tel cas est fourni par le spectre du *cis*-bis (triméthoxyphosphine) tétracarbonyle molybdène (*fig.* 3). La valeur du couplage J_{P-P} déterminée

à partir de ce spectre est égale à 20 Hz; elle est parfaitement compatible avec celle mesurée en résonance de ^{31}P dans le cas du *trans*-tris (triméthoxyphosphine) tricarbonyle molybdène ([4]) et avec les évaluations proposées pour les dérivés du 4-méthyl-2.6.7-trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2] octane [([3]), ([11])]. Il est donc certain que dans le bis (triméthoxyphosphine) dicarbonyle nickel, la constante J_{P-P} est inférieure à 20 Hz (vraisemblablement de l'ordre de 5 Hz).

Les figures 5, 6 et 7 illustrent l'augmentation de l'importance relative du pic central dans le cas où $q = 4$, lorsqu'on passe du dérivé pour lequel $r = 3$ à celui où $r = 1$. Compte tenu des résultats précédents, nous pensons que le phénomène observé tient plus à une augmentation de la constante de couplage J_{P-P} qu'à tout autre effet, et dans ces conditions, il nous paraît raisonnable d'associer cette évolution à l'augmentation du pouvoir accepteur des coordinats dans l'ordre triméthoxyphosphine, diméthoxymonochlorophosphine et méthoxydichlorophosphine. Dès lors, il est possible que l'évolution des spectres des figures 1, 2, 4 et 5 résulte d'un accroissement de l'importance de la composante π dans la liaison de coordination M—P lorsque q augmente. Toutefois, par suite de la variation attendue de l'intensité relative du doublet en fonction de q par rapport à l'ensemble du spectre (*vide supra*), ce résultat, bien qu'entièrement satisfaisant eu égard aux conceptions classiques, doit être retenu avec prudence. De toute manière, nos observations concordent avec celles qui ont été faites à l'aide d'autres méthodes, la spectrographie infrarouge ([12]) et l'étude des propriétés magnéto-optiques ([13]) en particulier, pour établir que la liaison M—P évolue dans la famille considérée avec le nombre q de coordinats L.

Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

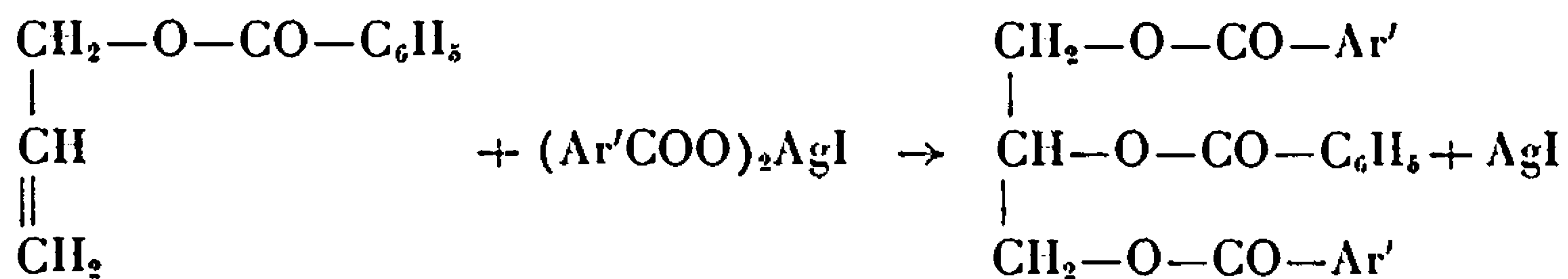
(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) J. M. JENKINS et B. L. SHAW, *Proc. Chem. Soc.*, septembre 1963, p. 279.
(2) R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 936.
(3) J. G. VERKADE, R. E. MC CARLEY, D. G. HENDRICKER et R. W. KING, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 228.
(4) M. LENZI et R. POILBLANC, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 674.
(5) R. MATHIEU et R. POILBLANC, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1053.
(6) M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1986.
(7) J. R. OLECHOWSKI, G. G. MC ALISTER et R. R. CLARK, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 246.
(8) R. MATHIEU, M. LENZI et R. POILBLANC (à paraître).
(9) R. K. HARRIS, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 701.
(10) R. K. HARRIS, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2275.
(11) D. G. HENDRICKER, R. E. MC CARLEY, R. W. KING et J. G. VERKADE, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 639.
(12) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, communication personnelle; *voir* également : *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3186.
(13) F. GALLAIS et H. HARALDSEN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1; P. CASSOUX et J. F. LABARRE, *Ibid.*, 264, série C, 1967, p. 736.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transposition du groupement benzoyloxy des esters benzoïques de l'alcool allylique, au cours de l'action des complexes iodoargento-benzoïques sur ceux-ci. Formation simultanée des triesters symétrique et dissymétrique et dosage par chromatographie sur couches minces des deux isomères formés.* Note (*) de Mlle MADELEINE TISSERAND, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons précédemment mis en évidence [(1), (2)] la transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle au cours de l'action de cet ester éthylénique sur les complexes iodoargento-benzoïques préparés selon Prévost (3) :



Nous avons de plus constaté que cette transposition n'était pas systématique, mais qu'elle dépendait des composés réagissants. On obtient tantôt des triesters symétriques, tantôt des triesters dissymétriques.

Plusieurs remarques faites au cours de ces études, à savoir :

1° l'obtention simultanée des deux triesters isomères cristallisés dans une même réaction (cas du complexe iodoargento-benzoïque avec le nitro-4 benzoate d'allyle);

2° la difficulté d'obtenir la plupart de ces triesters à l'état cristallisé;

3° l'impossibilité d'obtenir à l'état solide, les triesters résultant de l'action des complexes iodoargento : méthyl-4, méthoxy-4 et bromo-4 benzoïques sur le nitro-4 benzoate d'allyle,

nous ont conduite à penser qu'il n'était pas impossible que dans toutes les réactions étudiées, les deux triesters isomères se forment conjointement et que l'isomère non cristallisé reste dans les liqueurs mères de la réaction, et rende ainsi difficile la cristallisation de l'autre triester.

Après de nombreux essais, l'analyse chromatographique sur couches minces nous a permis de vérifier l'exactitude de cette supposition.

ÉTUDE CHROMATOGRAPHIQUE DES LIQUEURS MÈRES DE LA RÉACTION. — Cette étude a été faite au cours de la préparation des triesters du propanetriol obtenus par action du benzoate d'allyle sur les complexes suivants :

— iodoargento dinitro-3.5 benzoïque;
— iodoargento dinitro-2.4 benzoïque;
— iodoargento nitro-4 benzoïque;
— iodoargento bromo-4 benzoïque;
— iodoargento méthyl-4 benzoïque;
— iodoargento méthoxy-4 benzoïque.

Les liqueurs mères de ces différentes réactions ont été soumises à l'analyse chromatographique, en même temps que les triesters de référence dissymétriques [préparés par la méthode de Fischer ([4])] et symétriques [préparés par la méthode de Bergmann ([5])].

L'étude préalable de la séparation chromatographique des isomères ne fut pas aisée, nous avions en effet à étudier des isomères de position, donc de même poids moléculaire et de mêmes fonctions. Nous avons cependant réussi à séparer les isomères obtenus dans quatre synthèses dans les conditions expérimentales suivantes :

Séparation des bis-(dinitro-3.5 benzoyloxy) benzoyloxy propane, symétrique et dissymétrique :

Adsorbant : Gel de silice « Merck » n° 7731 séché à 130° pendant 1 h;

Révélateur : Rhodamine B en solution alcoolique avec lecture en ultraviolet;

Éluant : Alcool propylique 10 + White Spirit 5;

Résultats : Triester symétrique, $R_f = 1$; triester dissymétrique, $R_f = 0$.

Séparation des bis-(nitro-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane symétrique et dissymétrique :

Adsorbant : Terre silicée « Merck » n° 8129 séchée à 140° pendant 5 h;

Révélateur : Solution de $KMnO_4$ dans H_2SO_4 (0,5 g dans 15 cm^3);

Éluant : Hexane 6 + Éther de pétrole 6 + Éther ordinaire 3;

Résultats : Triester symétrique, $R_f = 0$; triester dissymétrique, $R_f = 0,8$.

Séparation des bis-(bromo-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane symétrique et dissymétrique :

Adsorbant : Silicate de Mg séché à l'air;

Révélateur : Solution de $KMnO_4$ dans H_2SO_4 (0,5 g dans 15 cm^3);

Éluant : Hexane 14 + méthanol 1;

Résultats : Triester symétrique, $R_f = 0$; triester dissymétrique, $R_f = 1$.

Séparation des bis-(méthyl-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane symétrique et dissymétrique :

Adsorbant : Silicate de Mg séché à l'air;

Révélateur : Solution de $KMnO_4$ dans H_2SO_4 (0,5 g dans 15 cm^3);

Éluant : Méthanol 13 + éther de pétrole 2;

Résultats : Triester symétrique, $R_f = 0$; triester dissymétrique, $R_f = 0,35$.

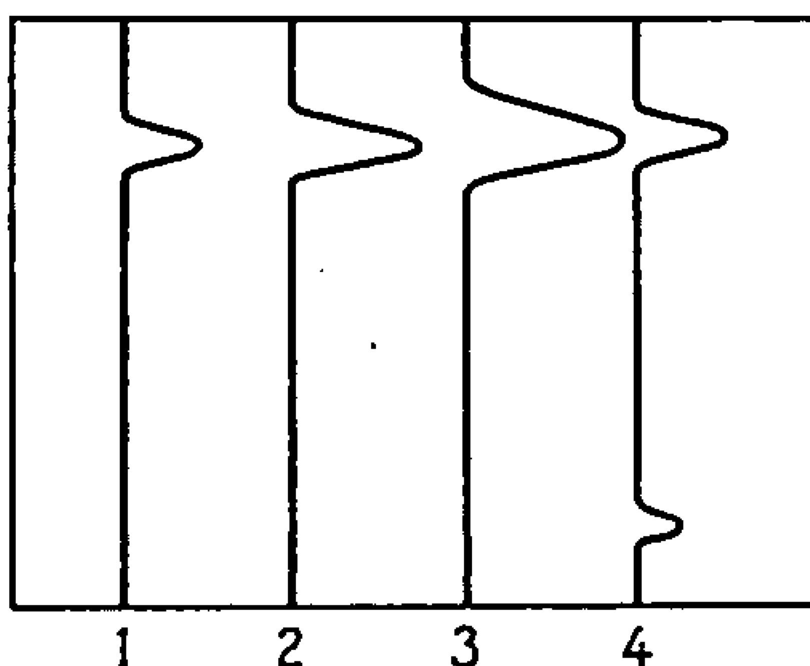
Il nous a été impossible de trouver les conditions de séparation des isomères de substitution dinitro-2.4 et méthoxy-4.

L'analyse chromatographique simultanée des solutions mères provenant de la préparation des triesters par la méthode de Prévost, et des triesters de référence nous a permis de constater dans les liqueurs mères la présence des deux isomères dans tous les cas étudiés. *Il y a donc toujours dans la réaction, transposition partielle de groupement aroyloxy de l'ester allylique.*

A la suite de cette constatation, nous avons tenté une mesure quantitative de ces isomères également par chromatographie.

CHROMATOGRAPHIE QUANTITATIVE. — Elle se pratique dans les mêmes conditions expérimentales que la chromatographie qualitative. Il suffit seulement d'étudier simultanément sur une même plaque, la solution à doser étendue à un volume connu et une série de solution étalons, de concentration variant de 10 à 50 mg/cm^3; les prises d'essais étant de même volume.

Les lectures du chromatogramme sont faites ensuite à l'aide d'un densitomètre « Chromoscan » muni d'un additif spécial pour chromatographie sur couches minces. Il permet l'enregistrement d'une courbe représentant les variations d'intensités lumineuses réfléchies par la surface du chromatogramme. On lit sur celui-ci successivement par bande depuis le front de solvant jusqu'à la ligne de dépôt de chaque échantillon. On obtient une série de courbes représentées schématiquement sur la figure suivante :



1, 2, 3, solutions étalons; 4, solution à doser.

L'expérience faite avec des solutions étalons, montre bien que les surfaces sous les courbes sont proportionnelles aux concentrations. Ces surfaces calculées par triangulation permettent de représenter sur un système d'axe de coordonnées la droite : Concentration = f (surface). Cette droite permet de calculer la concentration en triester dans les liqueurs mères.

Ces mesures ont été faites pour les isomères séparés précédemment sur couches minces, sauf pour les bis-(dinitro-3.5 benzoyloxy) benzoyloxy propane qui sont révélés par la Rhodamine B, or l'appareil dont nous disposions pour les mesures quantitatives n'était pas adapté pour les lectures en lumière ultraviolette nécessaire pour ce réactif. Par contre, les résultats paraissent satisfaisants dans les autres cas. On peut ainsi établir le bilan des réactions :

Action du benzoate d'allyle sur le complexe préparé à partir du nitro-4 benzoate d'argent :

Rendement en isomère symétrique cristallisé..................	70 %	83 %
» » » dans les solutions mères.....	4	
» » dissymétrique dans les solutions mères..........	6	

Action du benzoate d'allyle sur le complexe préparé à partir du bromo-4 benzoate d'argent :

Rendement en isomère symétrique cristallisé	67 %	} 69 %	
» » » dans les solutions mères	2		
» » dissymétrique dans les solutions mères			10

Action du benzoate d'allyle sur le complexe préparé à partir de méthyl-4 benzoate d'argent :

Rendement en isomère symétrique cristallisé	39 %	} 43 %	
» » » dans les solutions mères	4		
» » dissymétrique dans les solutions mères			52

Nous avons constaté expérimentalement que la précision du dosage est de l'ordre de 4 % : les rendements indiqués pour les isomères symétriques dans les solutions mères donnent donc simplement un ordre de grandeur de la quantité de triester restant après cristallisation.

Conclusion. — L'ensemble de ces résultats montrent :

1° que la transposition est partielle dans tous les cas étudiés;

2° que dans ces réactions les rendements en différents esters symétriques et dissymétriques sont en quelque sorte complémentaires et que les complexes agissent sur le benzoate d'allyle avec un rendement total toujours voisin de 80 à 90 %.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) M. Tisserand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1550.
(2) M. Tisserand, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 531.
(3) C. Prévost, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1129.
(4) E. Fischer, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1621.
(5) M. Bergmann et M. Carter, *Neal. Z. Phys. Chem.*, 191, 1930, p. 211.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comparaison de la réactivité de quelques phénols vis-à-vis du formaldéhyde en milieu alcalin.* Note (*) de M. **Roger Amouroux**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des vitesses de réaction entre le formaldéhyde et divers phénols catalysée par une même quantité de soude, puis à pH constant. Dans le premier cas, les vitesses varient en sens inverse de l'acidité du phénol. A pH constant, les phénols alcoylés en méta sont les plus réactifs, tandis que les ortho- et paraalcoylphénols ont une réactivité d'autant plus faible que le substituant est plus gros.

Introduction. — Ce travail a pour but de comparer la réactivité de quelques phénols vis-à-vis du formaldéhyde, et d'étudier l'influence, sur la vitesse de la réaction, de la nature et de la position de substituants sur le noyau phénolique.

Nous avons fait réagir les différents phénols et le formaldéhyde en présence de petites quantités de soude comme catalyseur, dans un mélange d'eau et d'éthanol. L'appareillage et la méthode utilisés sont les mêmes que dans un précédent travail [1]. En dosant le formaldéhyde au cours du temps, nous avons suivi la réaction qui correspond à la formation des phénols-alcools et qui constitue le premier stade de l'élaboration de la résine phénol-formaldéhyde.

Deux séries de mesures ont été faites, l'une avec des quantités égales de soude comme catalyseur, l'autre à pH constant, en introduisant dans le milieu réactionnel une quantité variable de soude, préalablement déterminée pour chacun des phénols.

Nous avons étudié les phénols suivants : phénol, *o*-crésol, *o*-isopropylphénol, *o*-tertiobutylphénol, 2,6-xylènol, *o*-hydroxyméthylphénol (saligénine), *m*-isopropylphénol et *p*-isopropylphénol. Ces deux derniers phénols ont été obtenus à partir du mélange commercial contenant environ 70 % d'isomère méta et 30 % d'isomère para [2].

Conditions expérimentales et résultats. — *a. Mesures avec des concentrations en soude constantes.* — Nous avons fait réagir, à 70°C, des quantités équimoléculaires de phénol et de formaldéhyde en catalysant la réaction par 0,1 mole de soude par mole de phénol.

Nous avons dissous préalablement 0,25 mole de phénol dans 60 g d'éthanol additionnés de 10 cm^3 d'une solution aqueuse de soude à 100 g/l. Le formaldéhyde, provenant d'une solution commerciale à 37 % en poids, a été dilué de telle sorte que 50 g de solution contiennent le 1/4 de mole nécessaire.

La figure 1 est la représentation graphique du pourcentage de formaldéhyde consommé en fonction du temps.

Pour comparer les vitesses de réaction, nous avons indiqué dans le tableau le pourcentage de formaldéhyde entré en réaction au bout de 60 mn pour chacun des phénols.

b. Mesures à pH constant. — De Jong et de Jonge ([3]) ont montré que le pH du milieu est le principal facteur influençant la vitesse de la réaction entre le phénol et le formaldéhyde. Nous avons donc pensé qu'une

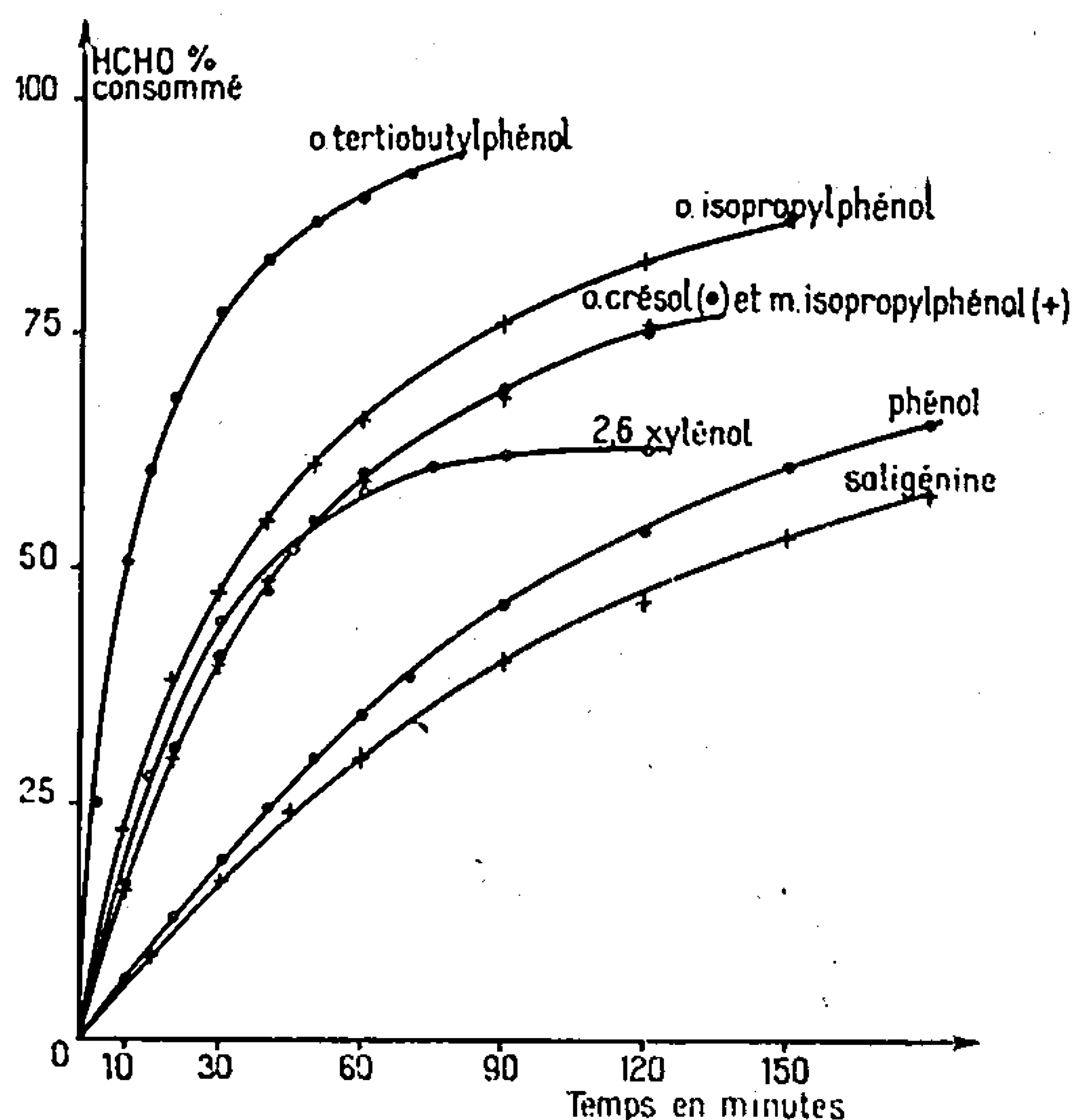


Fig. 1. — Concentrations en soude constantes.

comparaison des vitesses de réaction de chaque phénol ne pouvait se faire qu'en opérant toujours avec le même pH. Aussi, dans cette deuxième série de mesures, nous avons tenu compte de l'acidité de chaque phénol (le tableau indique les pK) et nous avons déterminé la quantité de soude à utiliser pour obtenir dans tous les cas un pH de 10,85. Cette valeur, mesurée avec une électrode de verre au lithium, ne représente qu'un repère

Tableau I.

Phénols.	pK à 20°C ([4]).	[NaOH] (*) (pH 10,85).	HCHO % consommé en 60 mn. [NaOH] = Cte.	HCHO % consommé en 60 mn. pH 10,85.
Phénol	10,04	0,180	34,2	51,7
o-crésol	10,33	0,050	59,3	38,6
o-isopropylphénol	10,47	0,020	65,1	24,8
o-tert. butylphénol	11,46	0,001 8	88,7	7,4
2, 6-xylènol	10,65	0,011 4	58,2	16,2
Saligénine	—	0,180	29,5	45,6
m-isopropylphénol	10,16	0,082	57,7	54,6
p-isopropylphénol	10,24	0,060	—	28,7

(*) En moles par mole de phénol.

et non une valeur absolue de pH, étant donnée la présence d'éthanol dans le mélange. On trouvera dans le tableau les quantités de soude utilisées pour chaque phénol.

En opérant dans les mêmes conditions que dans la série de mesures précédentes, sauf pour la quantité de catalyseur, nous avons obtenu les courbes de la figure 2 qui représentent le pourcentage de formaldéhyde consommé en fonction du temps. Le tableau indique également, pour chaque phénol, ce pourcentage au temps $t = 60$ mn.

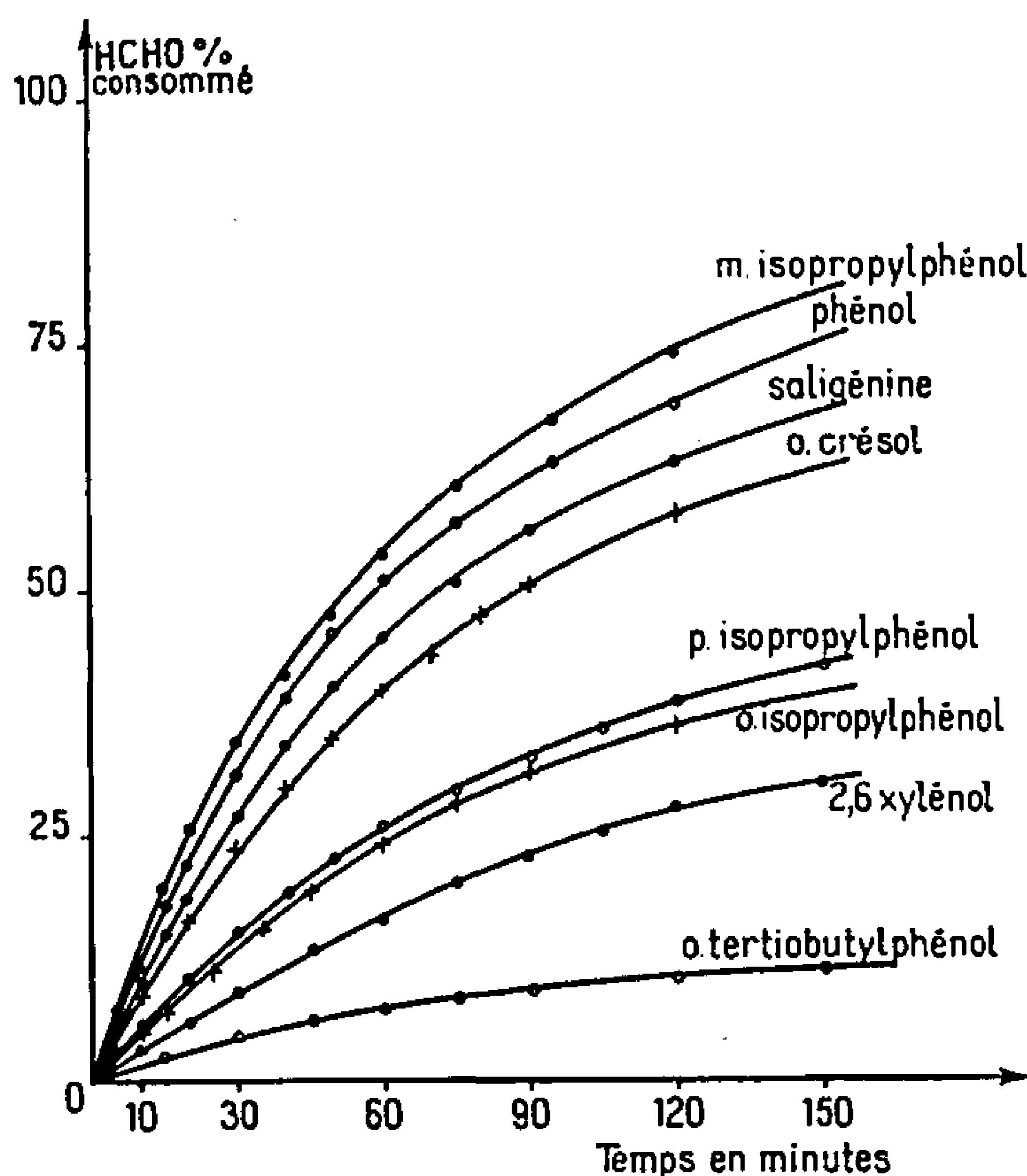


Fig. 2. Mesures à pH constant.

Conclusion. — Dans la première série de mesures, il apparaît que, pour une même quantité de soude, la vitesse de réaction croît lorsque l'acidité du phénol diminue, les différences d'acidité des phénols entraînant des différences importantes de pH dans le milieu réactionnel. Le 2,6-xylénol a un comportement particulier. En effet, jusqu'à disparition de 50 % de formaldéhyde, la vitesse de réaction de ce phénol est intermédiaire entre celle de l'*o*-crésol et celle de l'*o*-isopropylphénol. Ensuite la réaction atteint rapidement une limite par suite de la formation de tétraméthyl-3,5,3′,5′ dihydroxy-4,4′ diphénylméthane, composé stable et non réactif qui cristallise lorsqu'on refroidit les prélèvements.

A partir des mesures faites à pH constant, nous pouvons tirer quelques conclusions quant à l'influence des substituants sur le noyau phénolique et de leurs positions.

Si nous considérons le phénol et le *m*-isopropylphénol on voit que le groupement isopropyle en méta renforce la réactivité du noyau phéno-

lique, ce qui s'explique par le fait que ce groupement oriente les substitutions ultérieures vers les mêmes positions que le groupement OH. En comparant les trois isopropylphénols, on constate que les isomères ortho et para ont une réactivité comparable (légèrement supérieure pour le dérivé para) et réagissent environ deux fois moins vite que l'isomère méta. Le groupement isopropyle en ortho ou en para diminue l'effet d'orientation des substitutions dû au OH phénolique. Il est logique de constater que cette diminution de l'effet d'orientation s'accentue lorsqu'on augmente la taille du substituant hydrocarboné. En effet, la réactivité décroît très rapidement de l'*o*-crésol à l'*o*-isopropylphénol puis à l'*o*-tertiobutylphénol, le groupement méthyle de l'*o*-crésol ayant une très faible influence.

En ce qui concerne la saligénine dont la réactivité est à peine plus faible que celle du phénol, nos résultats diffèrent de ceux de Sprung (5) qui trouve que la saligénine réagit environ trois fois moins vite que le phénol. Ceci est sans doute dû à des conditions expérimentales très différentes (Sprung opère en l'absence d'eau). En revanche nos résultats concordent avec ceux de Freeman et Lewis (6) qui opèrent en solution aqueuse avec de fortes concentrations en soude.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) R. Amouroux et P. Berthier, à paraître dans le *Journal de Chimie physique.*
(2) G. Bertholon, *Thèse Doct.* 3e *cycle*, Spec. Chim. Appl., Lyon, 1966.
(3) J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 72, 1953, p. 497.
(4) P. Rumpf et coll.. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1508; 1962, p. 1700; 1963, p. 2559.
(5) M. M. Sprung, *Industr. Engng. Chem.*, 13, 1941, p. 35.
(6) J. H. Freeman et C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2080.

(Laboratoire de Chimie générale II,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétates alléniques : spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Marcel Apparu** et **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acétates alléniques ont été préparés par transposition catalytique d'acétates acétyléniques et leur comportement dans l'infrarouge et en R. M. N. examiné.

La principale méthode de préparation des esters de type $(R)(R')C{=}C{=}CHOCOCH_3$ consiste à transposer les esters acétyléniques $(R)(R')C(OCOCH_3)-C{\equiv}CH$ en présence d'un sel d'argent ou de cuivre [(1), (2)]. Nous avons utilisé le mode opératoire de Isler et coll. (1) qui consiste à transposer par chauffage, en présence de carbonate d'argent, l'ester acétylénique placé en milieu acétique; nous avons cependant employé l'acétate d'argent à la place du carbonate. Les résultats ainsi que les caractéristiques des produits obtenus, dont certains ne sont pas décrits dans la littérature, sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Ester : $(R)(R')C{=}C{=}CHOCOCH_3$.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^{20}.		Analyse centésimale théorique.	Analyse centésimale trouvée.
$R = R' = CH_3$ (*)	20	57/15	1,4599	C :	66,66	66,41
				H :	7,93	7,98
$R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ (**)	45	72/15	1,4635	C :	68,57	68,57
				H :	8,57	8,59
$R = R' = C_2H_5$ (***)	40	63/12	1,4644	C :	70,13	70,34
				H :	9,09	9,29
$R = CH_3$, $R' = (CH_3)_3C$	60	86/15	1,4650	C :	71,43	71,33
				H :	9,52	9,11
(R)(R') C = cyclohexylidène	25	66/3	1,4957	C :	72,28	73,10
				H :	8,43	8,39

(*) Litt. (3a) : $É_{30}$ 72-74°.
(**) Litt. (3b) : $É_{30}$ 90-91°.
(***) Litt. (2) : $É_2$ 30°.

La faiblesse relative des rendements s'explique par la présence de réactions secondaires; la principale conduit à la formation de diacétate α, β-éthylénique $(R)(R')C{=}CH{-}CH(OCOCH_3)_2$ par fixation d'acide acétique sur l'ester allénique, dont la proportion dans le mélange réactionnel passe par un maximum : en suivant dans chaque cas l'évolution de la réaction par chromatographie ou spectrographie infrarouge, il est possible d'arrêter la manipulation au moment opportun.

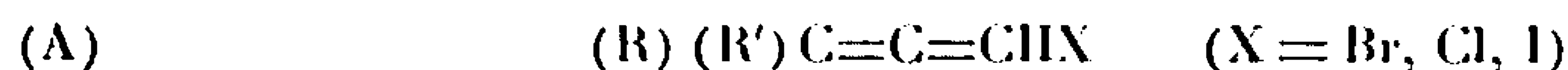
Nous avons noté, en outre, la formation en quantité moindre, d'un ester α-cétonique $\frac{R}{R'}\!>\!C\!<\!\frac{OCOCH_3}{COCH_3}$ que nous avons pu isoler et caractériser par ses spectres R.M.N. et infrarouge dans deux cas : lors des préparations de l'acétate de méthyl-3 pentadiényle-1.2 et de l'acétate de triméthyl-3.4.4 pentadiényle-1.2.

Examen infrarouge. — Jusqu'ici les seules données de la littérature concernent la bande $\nu_{as}(>C=C=C<)$ [(1), (4)]. Nous avons, pour notre part, considéré les vibrations de valence caractéristiques $\nu(=CH-)$, $\nu_{as}(>C=C=C<)$, $\nu(>C=O)$, $\nu\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\right)$ ainsi que la vibration de déformation $\gamma(=CH-)$. La position des bandes que nous avons observées est précisée dans le tableau II (en cm^{-1}).

TABLEAU II.

Ester : (R)(R')C=C=CHOCOCH$_3$.	ν(=C–H).	ν(C=C=C).	ν(C=O).	ν(C–O).	γ(=CH).
R = R' = CH$_3$	3 061 f	1987 M	1758 TF	1215 TF	793 M
R = CH$_3$, R' = C$_2$H$_5$	3 061 f	1984 M	1755 TF	1215 TF	786 M
R = R' = C$_2$H$_5$	3 061 f	1976 M	1758 TF	1221 TF	797 M
R = CH$_3$, R' = (CH$_3$)$_3$C	3 062 f	1979 M	1760 TF	1220 TF	786 M
(R)(R')C< = cyclohexylidène.	3 061 f	1977 M	1758 TF	1220 TF	786 M

En ce qui concerne la bande $\nu_{as}(>C=C=C<)$, on constate par rapport aux halogénures correspondants (5) :


(A) (R)(R')C=C=CHX (X = Br, Cl, I)

un effet hypsochrome de l'ordre de 20 cm^{-1} qu'on peut attribuer à l'influence du groupement acétoxy.

De même que pour les esters de type (R)(R')C=C=C(CO_2R'')(R''') (6), cette bande n'est pas dédoublée (R ≠ H, R' et R''' = H ou ≠H).

Landor et coll. (5) pensent que pour les halogénures de type (A) la vibration $\gamma(=CH-)$ provoque l'apparition d'une bande dans une zone allant de 725 à 750 cm^{-1}. Petrov et Yakovleva (7) situent cette bande à 870-875 cm^{-1} pour les hydrocarbures (R)HC=C=CH(R'). Nous pensons quant à nous, avoir localisé la bande correspondant à la vibration $\gamma(=CH-)$ entre 786 et 797 cm^{1}.

Les bandes correspondant aux vibrations $\nu(C=O)$ et $\nu\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\right)$ apparaissent aux mêmes fréquences que celles des acétates d'énols.

Les spectres infrarouges ont été tracés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer 521 », les produits étant à l'état pur, la cellule avait 6 μ d'épaisseur.

Spectrographie R.M.N. — Les résultats de l'examen des spectres sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Esters.	a (10^{-6}).	b.	c.	d.	e.	J_{ab} (c/s).	J_{ac}.	J_{cd}.
$(CH_3)_2C=C=CHOCOCH_3$ (b) (a) (e)	7,13	1,81	–	–	2,05	2,1	–	–
$(CH_3)(CH_3CH_2)C=C=CHOCOCH_3$ (b) (d) (c) (a) (e)	7,24	1,82	1,7 à 2,3	1,03	2,06	2	2,1	7,2
$(CH_3CH_2)_2C=C=CHOCOCH_3$ (d) (c) (a) (e)	7,35	–	1,85 à 2,33	1,05	2,07	–	2,2	7,2
$(CH_3)[(CH_3)_3C]C=C=CHOCOCH_3$ (b) (c) (a) (e)	7,22	1,80	1,12	–	2,08	2,0	–	–
(cyclohexylidène, H H H H (d) (c)) $=C=CHOCOCH_3$ (a) (e)	7,15	–	1,2 à 2,4		2,07	–	1,4	–

Dans le cas des bromures et des chlorures correspondants (A) [(5), (8)], le glissement chimique du proton H_a est de 5,8 à 6.10^{-6}. Ce proton est donc moins déblindé que pour les acétates correspondants (électronégativité de —O— et anisotropie de >C=O).

Notons que dans le cas de l'étude du propionate de méthyl-3 butadiényle-1.2, Day et Whiting (9) ont trouvé pour H_a, $7{,}16.10^{-6}$ et H_b, $1{,}81.10^{-6}$.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian A 60 », les esters étant en solution dans le tétrachlorure de carbone, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR et O. ISLER, *Helv. Chim. Acta.*, 42, 1959, p. 1945.
(2) F. HOFFMANN, LA ROCHE et Cie, Akt.-Ges., Belg. Pat. no 617.174; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 1540 f.
(3) (a) A. I. ZAKHAROVA, *Zhur. Obsh. Khim.*, 15, 1945, p. 429; *Chem. Abstr.*, 40, 1946, p. 4654.
(b) A. I. ZAKHAROVA, *Zhur. Obsh. Khim.*, 19, 1949, p. 83; *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 6153.
(4) P. D. LANDOR et S. R. LANDOR, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1015.
(5) S. R. LANDOR, A. N. PATEL, P. F. WHITER et P. M. GREAVES, *J. Chem. Soc.*, C, Org., 1966, p. 1223.
(6) E. R. H. JONES, G. H. WHITHAM et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4628.
(7) A. A. PETROV, T. V. YAKOVLEVA et V. A. KORMER, *Opt. i Spektroskopiy*, 7, 1959, p. 267.
(8) E. L. SNYDER et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.
(9) A. C. DAY et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, C, Org., 1966, p. 464.

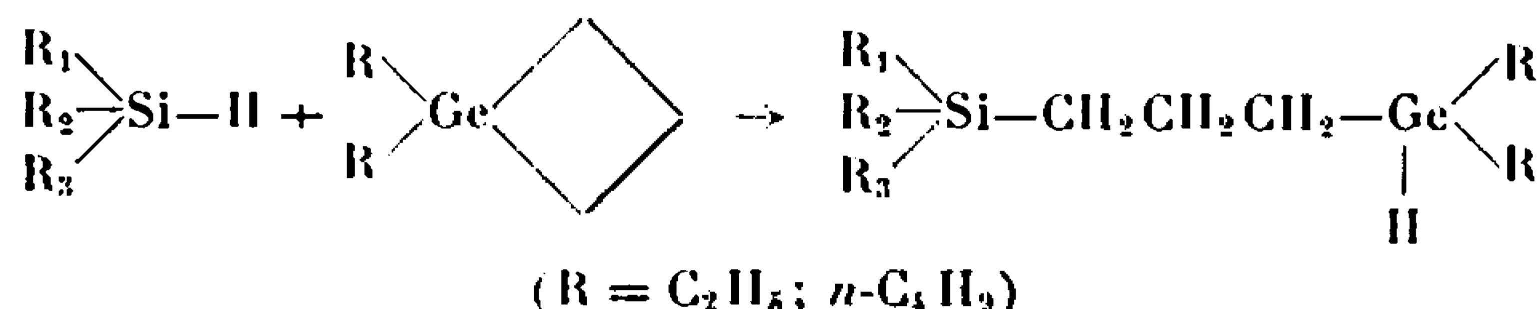
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine universitaire,* B. P. no 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'ouverture du cycle germacyclobutanique par les hydrogénosilanes et les hydrogénogermanes.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles** et **Jacques Dubac**, présentée par M. Henri Normant.

Deux types de réaction d'ouverture des germacyclobutanes par les hydrogénosilanes et les hydrogénogermanes sont étudiés. En présence d'acide chloroplatinique, la réaction, avec formation d'une liaison Ge—H, obéit à la règle de Farmer. Avec les hydrogénochlorosilanes et -germanes un deuxième type de clivage, avec formation d'une liaison C—H, est observé en présence d'initiateurs.

Nous avons précédemment signalé l'ouverture des germacyclobutanes par les hydrogénosilanes [1] et déterminé la structure des produits d'addition obtenus sur le dibutylgermacyclobutane [2]. Cette étude a été poursuivie et une variation des conditions expérimentales a permis de mettre en évidence deux types de réaction de clivage d'une liaison Ge—C dans ces petits cycles.

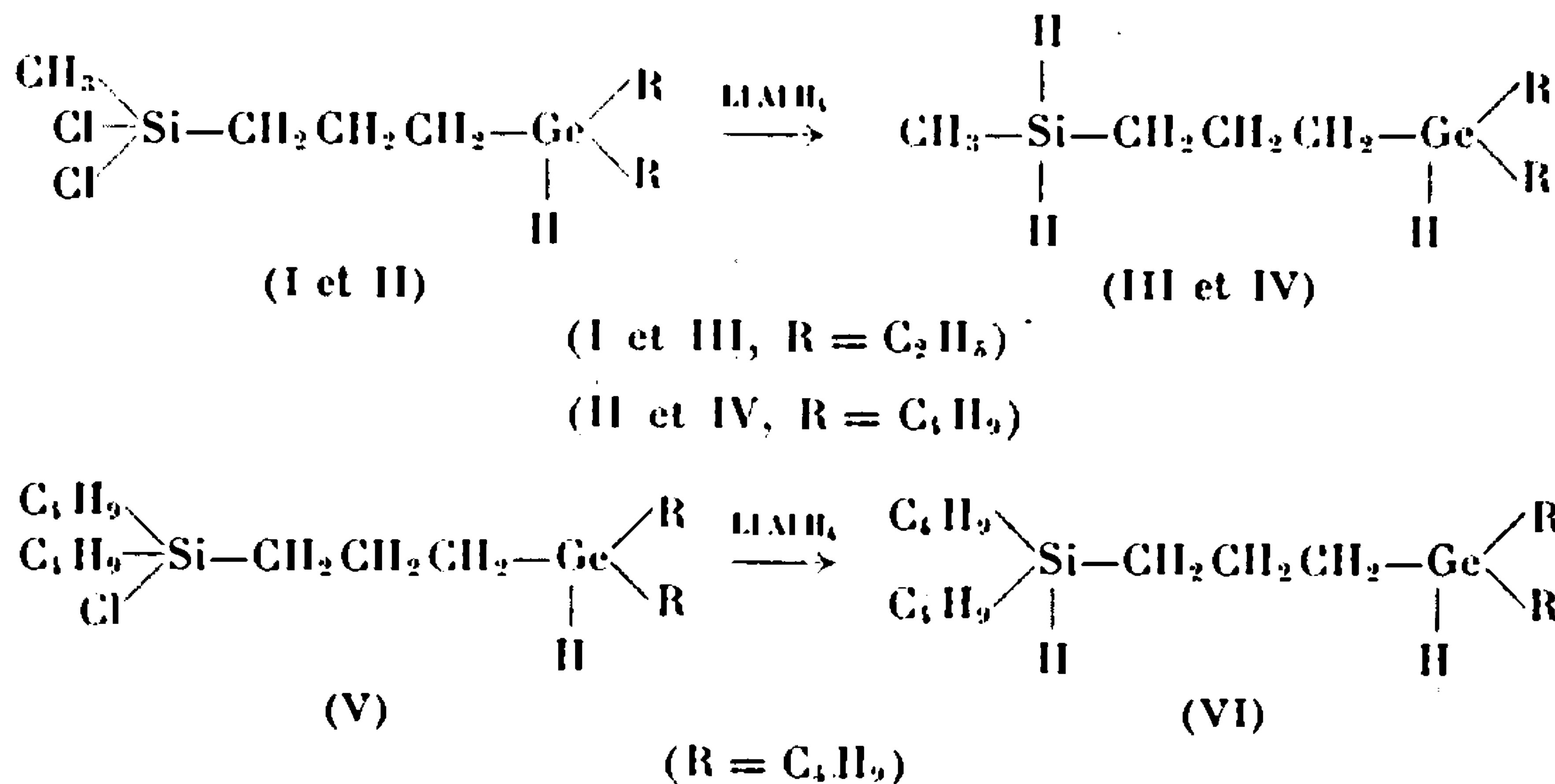
1. Addition d'hydrogénosilanes aux germacyclobutanes. — *a. Réaction catalysée par l'acide chloroplatinique.* — La réaction d'un dialcoylgermacyclobutane et d'un hydrogénosilane (rapport molaire $x = 1/5$) conduit à un produit d'addition A (60 à 80 %) et à un polymère dont le mécanisme de formation a déjà été envisagé [2] :



$(R = C_2H_5;\ n\text{-}C_4H_9)$

Nous avons utilisé les hydrogénosilanes suivants : $(C_2H_5)_3SiH$, $(C_4H_9)_2CH_3SiH$, $(C_6H_5)_2CH_3SiH$, $(C_4H_9)_2ClSiH$, CH_3Cl_2SiH. Le clivage d'une liaison Ge—C intracyclique est démontré par spectroscopie infrarouge et par résonance protonique [2].

Dans l'addition des chlorosilanes les atomes de chlore restent liés au silicium, ainsi qu'on peut le vérifier par réduction de ces produits d'addition :



(I et II) (III et IV)

$(I\ et\ III,\ R = C_2H_5)$

$(II\ et\ IV,\ R = C_4H_9)$

(V) (VI)

$(R = C_4H_9)$

Les spectres infrarouges des composés (III), (IV) et (VI) présentent les bandes d'absorption caractéristiques des hydrogénosilanes, dans la région de 2100 cm^{-1}, et des hydrogénogermanes, dans la région de 2 000 cm^{-1}. D'autre part, la variation de la multiplicité du signal $SiCH_3$ en résonance protonique montre le passage d'une structure $-SiCl_2-CH_3$ à une structure $-SiH_2-CH_3$ (tableau I).

TABLEAU I.

Spectres infrarouges ([a]) *et de résonance protonique* ([b]) *des composés* (I) *à* (VI).

	ν(Ge—H).	ν(Si—H).	δ (MH) et multiplicité (M = Si, Ge).		δ ($SiCH_3$) et multiplicité.	
(I)...	2 010	–	3,70 (1 proton GeH)	septuplet ([c]) (J = 2,5 Hz)	0,75 (3 protons)	singulet
(II)...	2 010	–	3,70 (1 proton GeH)	septuplet (J = 2,5 Hz)	0,73 (3 protons)	singulet
(III)...	2 010	2 140	3,5–3,8 (2 protons MH)	multiplets superposés	0,12 (3 protons)	triplet (J = 4 Hz)
(IV)...	2 010	2 140	3,5–3,8 (2 protons MH)	multiplets superposés	0,12 (3 protons)	triplet (J = 4 Hz)
(V)...	2 010	–	3,70 (1 proton GeH)	septuplet (J = 2,5 Hz)	–	–
(VI)...	2 010	2 110	3,5–3,8 (2 protons MH)	multiplets superposés	–	–

([a]) Fréquences d'absorption (en cm^{-1}), mesurées sur un spectrographe « Perkin-Elmer 237 ».

([b]) Déplacements chimiques, en unités δ (10^{-6}), mesurés à 60 MHz, par rapport à la référence interne (T. M. S.); produits en solution (10 %) dans le tétrachlorure de carbone.

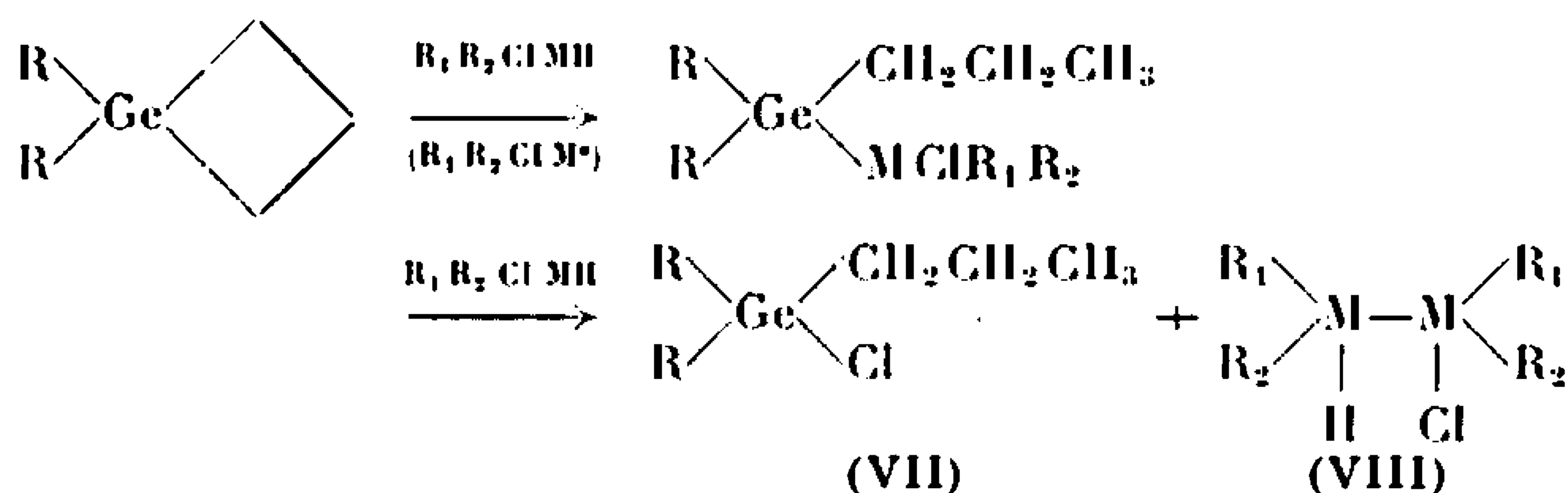
([c]) Le septuplet du proton GeH indique un environnement triméthylénique.

b. Réaction en présence d'un initiateur de radicaux libres. — On chauffe, en autoclave, un mélange de dibutylgermacyclobutane et de trichlorosilane en excès, pendant 15 h, en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN). Une réaction totale et univoque est obtenue aboutissant à la formation de dibutylpropylchlorogermane $(C_4H_9)_2Ge(Cl)CH_2CH_2CH_3$ (VII), identifié à un échantillon pur préparé par addition de l'acide chlorhydrique au dibutylgermacyclobutane ([3]). En opérant de même avec d'autres chlorosilanes [CH_3Cl_2SiH, $(C_4H_9)_2ClSiH$] la réaction de clivage du dibutylgermacyclobutane fournit également le dérivé chloré (VII).

2. ADDITION D'HYDROGÉNOGERMANES AUX GERMACYCLOBUTANES. — *a. Réaction catalysée par l'acide chloroplatinique.* — Le triéthylgermane ([2]) donne la même réaction que le triéthylsilane; le triphénylgermane, comme le triphénylsilane, est sans action à 180°C. Une différence apparaît cependant entre les chlorohydrures siliciés et germaniés : contrairement aux hydrogénochlorosilanes, le diéthyl- et le dibutylchlorogermane sont sans action sur le dibutylgermacyclobutane en présence d'acide chloroplatinique à 150°C. La seule réaction observée est une décomposition partielle de ces hydrures en α-digermanes sur ce catalyseur.

b. Réaction en présence d'un initiateur de radicaux libres. — Sur AIBN le triéthylgermane, comme le triéthylsilane, ne donne aucune réaction. Par contre le dibutylchlorogermane ouvre le cycle germacyclobutanique avec formation du dérivé chloré (VII) (80 %).

3. Discussion. — Plusieurs facteurs semblent influencer l'ouverture des germacyclobutanes par les hydrogénosilanes et les hydrogénogermanes $R_1R_2R_3MH$: le catalyseur, la température, les effets inductif et stérique des substituants R_1, R_2, R_3, et la stabilité de l'hydrure dans les conditions thermiques et catalytiques envisagées. Nous avons proposé ([2]) un mécanisme ionique pour la réaction d'addition en présence d'acide chloroplatinique. C'est, en effet, le seul type de réaction obtenu avec les trialcoylsilanes et les trialcoylgermanes, dans lesquels la liasson $\overset{\delta+}{M}-\overset{\delta-}{H}$ a un caractère polaire marqué. La présence de groupements électronégatifs sur l'atome M diminuant la polarité de cette liaison, la scission homolytique est alors observée pour les hydrogénochlorosilanes et -germanes R_1R_2ClMH. Le mécanisme de cette réaction radicalaire semble complexe : nous proposons une addition du « type anti-Farmer » suivie d'une redistribution par clivage de la liaison Ge—M du produit d'addition :



Le composé (VIII), thermiquement instable ([5]), se redistribue en un mélange d'hydrogénosilanes (ou germanes) et de dérivés chlorés : $R_1R_2MH_2$, $R_1R_2MCl_2$, $R_1R_2HM-MHR_1R_2$, $R_1R_2ClM-MClR_1R_2$.

Tableau II.

Principales constantes physiques des nouveaux hydrures mixtes germaniés et siliciés préparés au cours de cette étude (*).

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
$(C_2H_5)_3Si(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$143/_{1,5}$	0,9406	1,4670
$(C_4H_9)_2CH_3Si(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$ ...	$152/_{0,75}$	0,9246	1,4650
$(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$ ...	$156/_{0,1}$	1,0261	1,5353
$(C_4H_9)_2ClSi(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$165/_{1,3}$	0,9814	1,4702
$CH_3Cl_2Si(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$160/_{18}$	1,0912	1,4699
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$143/_{0,9}$	1,0627	1,4760
$(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_3GeH(C_2H_5)_2$ ...	$148/_{0,18}$	1,0752	1,5481
$CH_3Cl_2Si(CH_2)_3GeH(C_2H_5)_2$	$125/_{25}$	1,1623	1,4682
$(C_4H_9)_2SiH(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$148/_{1,3}$	0,9233	1,4660
$CH_3SiH_2(CH_2)_3GeH(C_4H_9)_2$	$130/_{20}$	0,9453	1,4621
$CH_3SiH_2(CH_2)_3GeH(C_2H_5)_2$	$87/_{22}$	0,9793	1,4570

(*) Les résultats d'analyse (C, H et Cl) de ces composés sont en très bon accord avec les formules indiquées.

En conclusion, selon le processus de scission de la liaison M—H de l'hydrure, l'ouverture du cycle germacyclobutanique se fait avec formation d'une liaison Ge—H (« addition Farmer ») ou avec formation d'une liaison C—H (caractérisation d'une chaîne *n*-propylique dans les produits de clivage).

(*) Séance du 24 juillet 1967.
(1) J. Dubac et P. Mazerolles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1276.
(2) P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre, *Tetrahedron Letters*, 3, 1967, p. 255.
(3) P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 35.
(4) E. H. Farmer, *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 1947, p. 86.
(5) A. G. Mac Diarmid, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 208.

(*Laboratoire des Organométalliques, associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

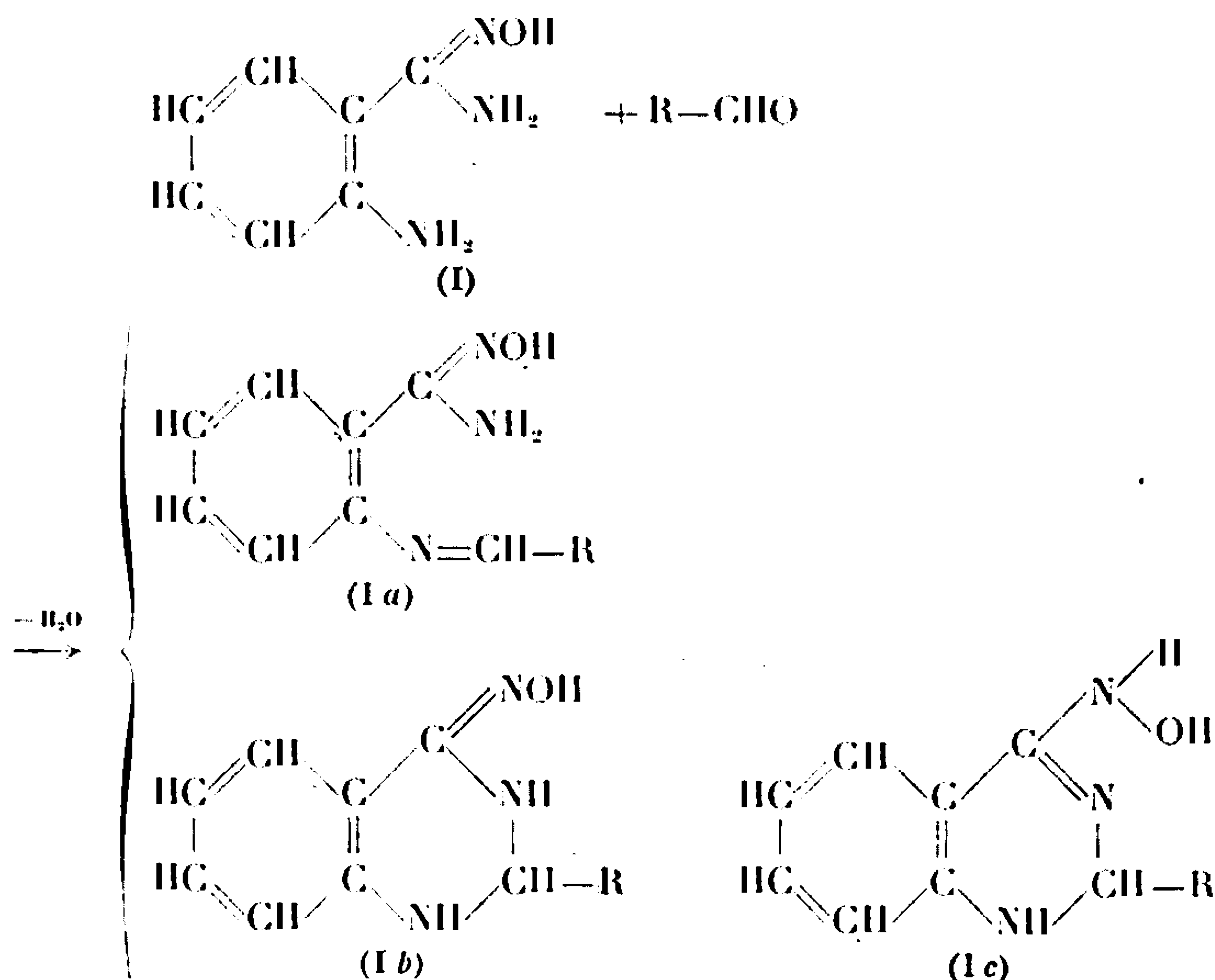
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques aldéhydes sur l'ortho-amino-benzamidoxime.* Note (*) de MM. **Christian Foulcher**, **Jean Barrans** et Mlle **Huguette Gonçalves**, transmise par M. Max Mousseron.

Une molécule d'aldéhyde aliphatique ou aromatique réagit sur une molécule d'ortho-aminobenzamidoxime pour donner une hydroquinazoline à fonction oxime ou hydroxylamine. Deux molécules d'aldéhyde cinnamique réagissent sur une molécule d'ortho-aminobenzamidoxime pour donner, après élimination de deux molécules d'eau, une tétrahydroquinazoline-oxadiazoline.

Réaction entre une molécule d'aldéhyde et une molécule d'ortho-amino-benzamidoxime. — Alors que les amidoximes à fonction simple donnent, avec les aldéhydes aliphatiques des oxadiazolines-1.2.4 [1], une molécule d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime ou d'amino-3 propanamidoxime donne avec une molécule d'aldéhyde aliphatique ou aromatique une imino-amidoxime [[2], [3], [4]].

Dans les mêmes conditions, l'ortho-aminobenzamidoxime réagit avec les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques en donnant des composés à fonction amidoxime ou hydroxylamine.

L'analyse de ces composés montre que la réaction a lieu avec élimination d'une molécule d'eau (I); leur structure peut, *a priori*, être celle d'une ortho-iminobenzamidoxime (I *a*), d'une dihydroquinazoline à fonction oxime (I *b*) ou tétrahydroquinazoline à fonction hydroxylamine (I *c*).



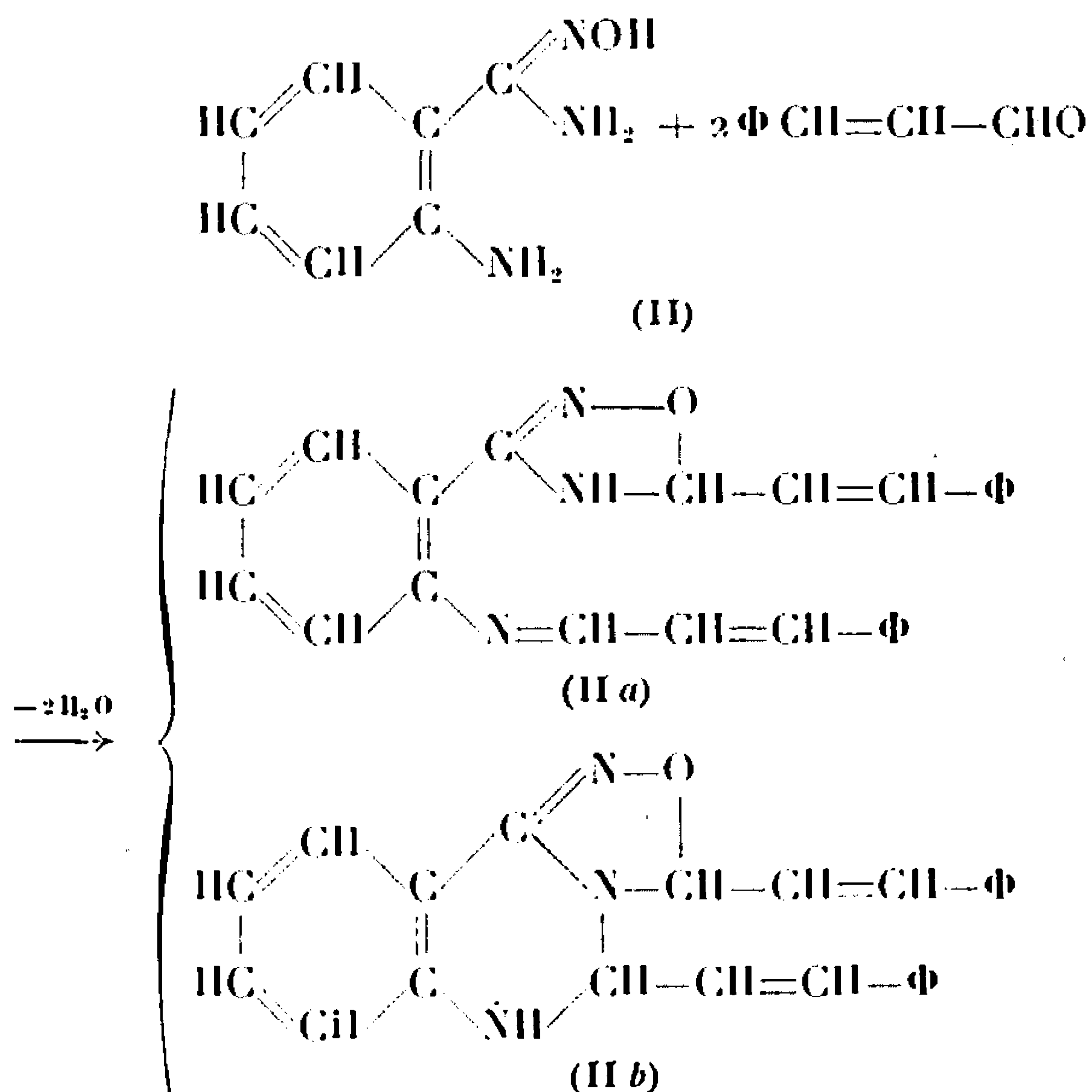
(R désignant un reste alcoyle ou aryle).

L'étude des spectres d'absorption infrarouge et de R. M. N. des dérivés ainsi obtenus montre qu'ils ont tous la structure (I *b*) ou (I *c*) [5].

Réaction entre deux molécules d'aldéhyde et une molécule d'ortho-aminobenzamidoxime. — Deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime pour donner un dérivé de l'amino-4 (ou 5) imidazole (²) avec élimination de trois molécules d'eau.

Dans les mêmes conditions deux molécules d'aldéhyde aromatique réagissent sur une molécule d'amino-3 propanamidoxime avec élimination de deux molécules d'eau pour donner une (imino-2′ éthyl)-3 oxadiazoline-1.2.4 (⁴).

Par contre, nous n'avons pas, en général, réussi à fixer deux molécules d'aldéhyde aromatique ou aliphatique sur une molécule d'ortho-aminobenzamidoxime. On isole toujours en fin de réaction les produits du type (I *b*) ou (I *c*). Néanmoins, lors de l'action de deux molécules d'aldéhyde cinnamique sur une molécule d'ortho-aminobenzamidoxime nous avons obtenu après élimination de deux molécules d'eau un composé dont la structure peut être représentée par (II *a*) ou (II *b*).



Une étude détaillée du spectre de résonance magnétique nucléaire montre qu'on a la structure (II *b*) (⁵).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A 0,02 mole d'*o*-aminobenzamidoxime on ajoute 0,03 mole d'aldéhyde (sauf pour l'aldéhyde cinnamique, ajouté en quantité stœchiométrique). On chauffe au bain-marie bouillant pendant une dizaine de minutes; la réaction avec le propanal ou le *n*-butanal étant très exothermique, il est nécessaire de refroidir (III, IV). Il y a prise en masse au refroidissement. On recristallise deux ou trois fois dans un solvant convenable.

Le radical de l'aldéhyde réactionnel, les points de fusion, solvants de recristallisation et résultats d'analyse sont les suivants :

(III) R = C_2H_5, F 202-203°C (éthanol absolu). Analyse : $C_{10}H_{13}N_3O$, calculé %, C 62,82; H 6,80; N 21,98; O 8,37; trouvé %, C 62,87; H 6,86; N 22,18; O 8,42.

(IV) R = n-C_3H_7, F 214-215°C (éthanol absolu). Analyse : $C_{11}H_{15}N_3O$, calculé %, C 64,39; H 7,32; N 20,48; O 7,80; trouvé %, C 64,23; H 7,37; N 20,56; O 7,95.

(V) R = C_6H_5, F 192°C (recristallisé dans l'éthanol absolu, puis chauffé 9 h au bain-marie bouillant et sous le vide de la trompe à eau pour éliminer l'éthanol de cristallisation). Analyse : $C_{14}H_{13}N_3O$, calculé %, C 70,29; H 5,43; N 17,57; O 6,69; trouvé %, C 70,35; H 5,53; N 17,60; O 6,87.

(VI) R = p-Cl.C_6H_4, F 167-168°C (méthanol). Analyse : $C_{14}H_{12}N_3OCl$, calculé %, C 61,42; H 4,38; N 15,35; Cl 12,97; trouvé %, C 61,55; H 4,66; N 14,90; Cl 12,98.

(VII) R = o-Cl.C_6H_4, F 190-191°C (méthanol). Analyse : $C_{14}H_{12}N_3OCl$, calculé % [*voir* (VI)]; trouvé %, C 61,49; H 4,64; N 15,10; Cl 12,97.

(VIII) R = m-NO_2.C_6H_4, F 220°C (méthanol). Analyse : $C_{14}H_{12}N_4O_3$, calculé %, C 59,15; H 4,22; N 19,72; O 16,90; trouvé %, C 58,87; H 4,66; N 19,40; O 17,09.

(IX) R = p-NO_2.C_6H_4, F 186-187°C (recristallisé dans le méthanol, puis chauffé 6 h sur le bain-marie sous le vide de la trompe à eau, pour éliminer le méthanol de cristallisation). Analyse : $C_{14}H_{12}N_4O_3$, calculé % [*voir* (VIII)]; trouvé %, C 58,66; H 4,49; N 19,70.

(X) R = p-CH_3O.C_6H_4, F 206-207°C (mélange méthanol-éthanol à 50 %). Analyse : $C_{15}H_{15}N_3O_2$, calculé %, C 66,91; H 5,57; N 15,61; O 11,89; trouvé %, C 66,81; H 5,73; N 15,41; O 12,17.

(XI) R = $C_6H_5CH_2$, F 179-180°C (mélange éthanol-acétate d'éthyle à 20 % d'éthanol). Analyse : $C_{15}H_{15}N_3O$, calculé %, C 71,14; H 5,92; N 16,60; O 6,32; trouvé %, C 71,16; H 6,03; N 16,82; O 6,62.

(XII) R = C_6H_5—CH=CH, F 166-168°C (éthanol absolu). Analyse : $C_{16}H_{15}N_3O$, calculé %, C 72,45; H 5,66; N 15,84; O 6,03; trouvé %, C 72,28; H 5,76; N 15,82; O 6,30.

A 0,01 mole d'ortho-aminobenzamidoxime, on ajoute 0,02 mole d'aldéhyde cinnamique; on chauffe une vingtaine de minutes au bain-marie bouillant; il se forme une huile jaune qu'on chauffe ensuite modérément à feu nu pendant quelques minutes; on ajoute 100 ml d'alcool éthylique absolu et l'on porte à ébullition. On filtre le résidu non soluble, on le lave à l'éther et on le recristallise dans un mélange alcool-acétone à 50 %.

(XIII) R = C_6H_5—CH=CH, F 207°C. Analyse : $C_{25}H_{21}N_3O$, calculé %, C 79,15; H 5,54; N 11,08; O 4,22; trouvé %, C 79,01; H 5,76; N 11,13; O 4,45.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) F. Tiemann, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 2412.
(2) J. Barrans, *Thèse* (*Ann. Fac. Se. Toulouse*, 25, 1961, imprimé en 1963, p. 8).
(3) H. Gonçalves et J. Barrans, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3507.
(4) H. Gonçalves, F. Mathis et J. Barrans, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) H. Gonçalves, J. Roussel, C. Foulcher et J. Barrans (à paraître).

(*Laboratoires de Chimie P. C. IV et Chimie physique II, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Production de radicaux libres de quelques alcaloïdes du Pavot par voie chimique.* Note (*) de MM. **François Leterrier** et **Bernard Viossat**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont provoqué la formation de radicaux libres à partir d'un certain nombre d'alcaloïdes du pavot, en utilisant comme réactif le pentachlorure d'antimoine en solution chloroformique. Les radicaux formés sont stables, mais la structure de leur spectre de résonance paramagnétique n'est pas assez résolue pour déterminer la localisation de l'électron sur la molécule. Dans certains cas il semble que quelques-uns des radicaux obtenus forment un complexe avec l'antimoine.

Introduction. — Comme beaucoup d'autres substances à action toxique ou médicamenteuse, les alcaloïdes du pavot réagissent avec des acides forts et donnent alors naissance à des colorations fugaces. De telles réactions pourraient être dues à la formation de radicaux libres plus ou moins stables comme l'ont démontré Forrest (1) et Piette (2) en traitant des dérivés de phénothiazines dans des conditions analogues. Ceci nous a incités à tester le comportement d'alcaloïdes du pavot sous l'action du pentachlorure d'antimoine ($SbCl_5$) en misant sur le pouvoir oxydant de ce réactif. Déjà en 1934, Ekkert (3) avait noté que ce réactif permettait d'obtenir des réactions colorées avec de nombreux phénols, et avec la morphine.

Conditions expérimentales. — Les alcaloïdes (*cf.* tableau) ont été dissous dans le chloroforme à des concentrations comprises entre 5.10^{-3} et 2.10^{-2} M. Dans certains cas nous avons utilisé comme solvant le trichlorure d'arsenic.

Tableau I.

				Alcaloïde.	Solvant.	Caractères RPE. Largeur totale du spectre (Gs).	Caractères RPE. Structure.
Dérivés de la benzylisoquinoléine.				Papavérine	$CHCl_3$	40..	10 raies séparées de 4 Gs
				Narcotine	»	43	3 raies (1 : 4 : 1) séparées de 21,5 Gs
Dérivés du phénanthrène : Substituants.							
C_3.	C_6.	C_7.	Δ_{7-8}.				
OH	OH	H	+	Morphine	$CHCl_3$	–	1 raie 21,8 Gs
					$AsCl_3$	–	» 12,7 »
$O-CH_3$	OH	H	+	Codéine	$CHCl_3$	–	1 raie 19,2 Gs
					$AsCl_3$	–	» 14 »
$O-C_2H_5$	OH	H	+	Dionine	$CHCl_3$	–	1 raie 22 Gs
					$AsCl_3$	14,5	Début de structure
$O-CH_3$	=O	OH	sat.	Dihydrone	$CHCl_3$	118	15 raies
					$AsCl_3$	118	»
$O-C(=O)-CH_3$	$O-C(=O)-CH_3$	OH	+	Héroïne	$CHCl_3$	176	28 raies
					$AsCl_3$	176	»
Dérivé synthétique				Péthidine	$CHCl_3$	–	1 raie 8 Gs

Les radicaux ont été obtenus par adjonction à 1 ml de la solution d'alcaloïde de 0,1 à 0,5 ml de $SbCl_5$ pur (soit une concentration de 0,78 à 3,9 M).

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été relevés grâce à un appareil « Varian 4502-13 ».

RÉSULTATS. — Sous l'action du pentachlorure d'antimoine il se produit, avec tous les dérivés, une réaction colorée peu intense et un précipité se forme (sauf pour la morphine et la péthidine). La couleur de ce précipité est rouge ou rouge orangé, sauf pour la papavérine qui donne un précipité vert, lent à se former. La morphine et la péthidine donnent une coloration jaune. Si le solvant utilisé est le trichlorure d'arsenic, les mêmes colorations sont obtenues, plus intenses, mais il ne se produit pas de précipitation.

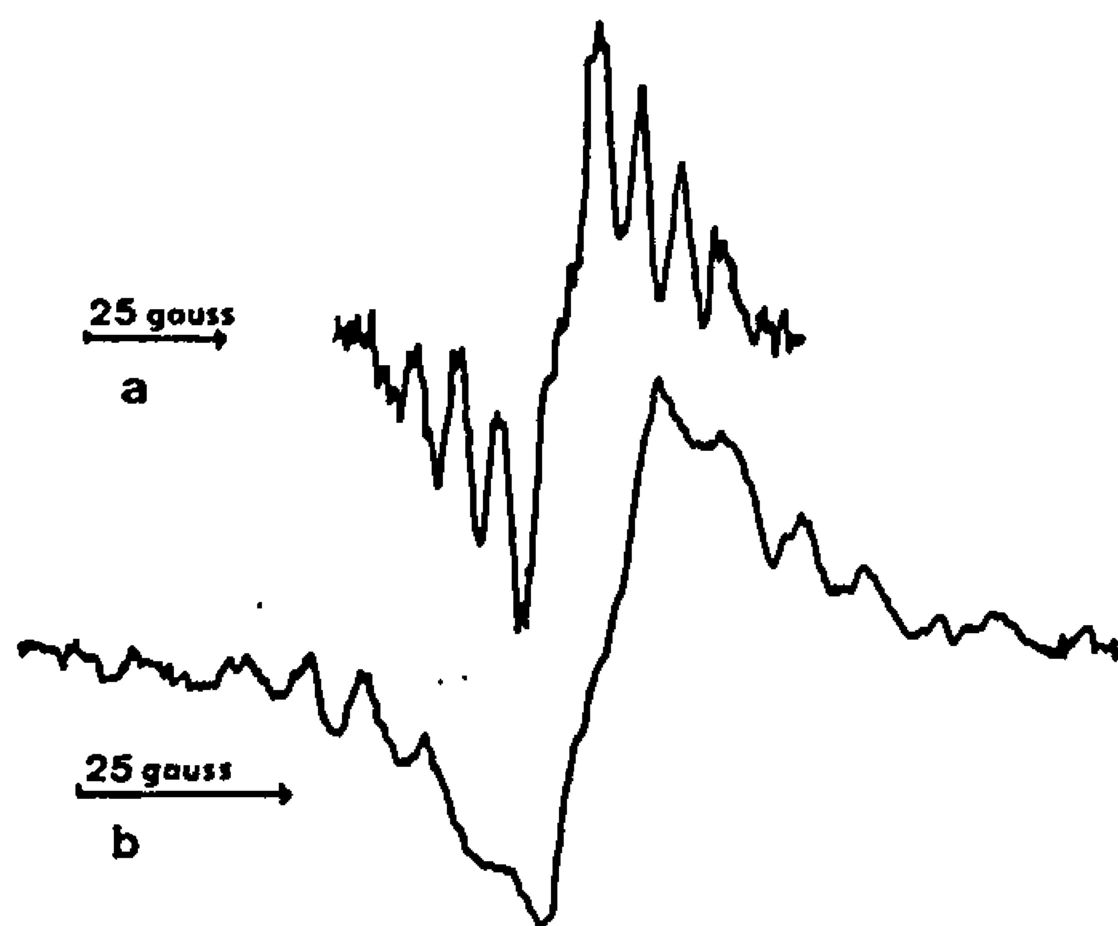


Fig. 1. — Spectre obtenu par action du pentachlorure d'antimoine sur la dihydrone (10^{-2} M) :
a. dans le chloroforme;
b. dans le trichlorure d'arsenic.

Tous les dérivés, étudiés par RPE aussitôt après l'action de $SbCl_5$, ont formé un radical qui se révèle par l'existence d'un signal plus ou moins intense et plus ou moins structuré pour une valeur très voisine de $g = 2$.

Ces résultats sont détaillés dans le tableau I.

DISCUSSION. — Aucun des spectres n'est suffisamment résolu pour pouvoir en tirer des conclusions sur la structure probable du radical libre formé.

Nous pouvons cependant faire les remarques suivantes :

1° La papavérine et la narcotine, appartenant au même groupe, donnent des spectres très différents : ceci est probablement à rattacher au fait que la narcotine possède un noyau entièrement saturé, contrairement à la papavérine.

2° Parmi les dérivés du phénanthrène on doit distinguer deux groupes :

a. ceux qui ont pour substituant sur C_6 un hydroxyle; ils donnent tous un spectre voisin formé d'une seule raie de résonance, d'environ 20 Gs de large; à ce groupe doit être rattachée la péthidine;

b. ceux qui ne possèdent pas d'hydroxyle en C_6 (soit une cétone : dihydrone, soit un acétyle : héroïne).

Ils donnent des spectres (*fig.* 1 et 2) dont la résonance s'étend sur une très grande valeur du champ magnétique indiquant la présence d'un très fort couplage nucléaire. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il s'agit dans ce cas d'un complexe alcaloïde-antimoine.

L'antimoine possède en effet un très fort moment magnétique nucléaire. Malheureusement, il existe deux isotopes naturels de cet élément, caractérisés par des constantes nucléaires assez différentes, et ce fait rend le dépouillement du spectre presque inextricable.

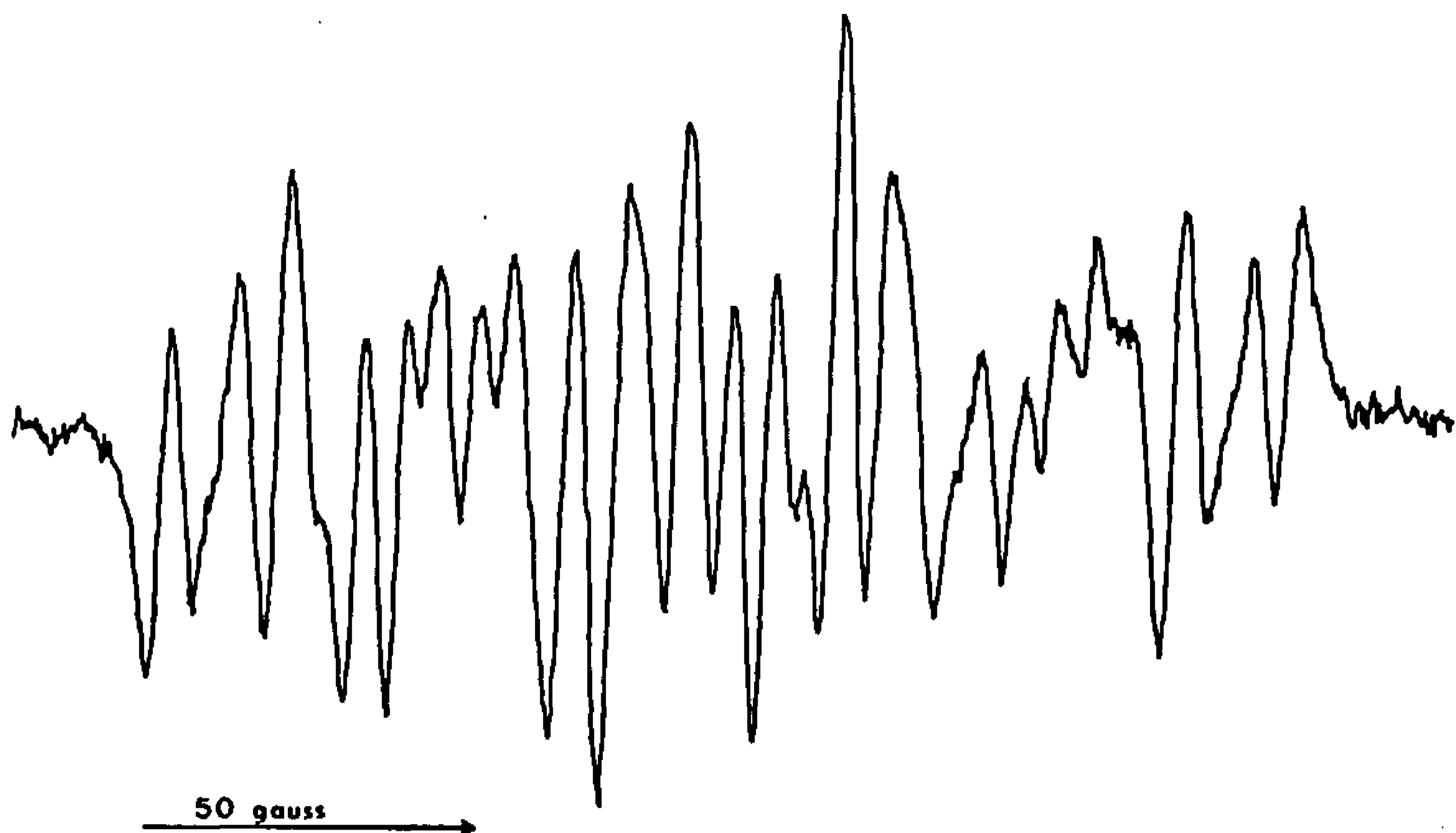


Fig. 2. — Spectre obtenu par action du pentachlorure d'antimoine sur l'héroïne (2.10^{-2} M dans le chloroforme).

Nous avons alors dissous les alcaloïdes dans le trichlorure d'arsenic afin de rechercher l'éventuelle formation d'un complexe avec ce métalloïde : le radical étant formé avec une quantité minimale de $SbCl_5$. Le résultat espéré n'a pas été obtenu, le Cl_3As se comporte seulement comme un excellent solvant des radicaux des alcaloïdes du pavot.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(¹) I. S. Forrest, F. M. Forrest et M. Berger, *Biochem. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 441.
(²) L. H. Piette et I. S. Forrest, *Biochem. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 419.
(³) L. Ekkert, *Pharm. Zentralhalle*, 75, 1934, p. 49.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Biophysique* et *Institut de Biologie physicochimique, Laboratoire de Biospectroscopie*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence simultanée de deux types de mycosides dans* Mycobacterium kansasii [1]. Note [*] de Mlle **Claudine Nacasch** et Mme **Erna Vilkas**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Mycobacterium kansasii, une souche atypique, photochromogène, caractérisée par la présence du mycoside A, contient également un mycoside C, peptidoglycolipide analogue à ceux isolés à partir de *M. avium*, *M. butyricum* et *M. scrofulaceum*.

Smith et coll. [2] ont isolé, en 1960, de différentes souches de Mycobactéries, des glycolipides contenant des désoxysucres [3]. Ces substances ont été appelées mycosides [[4], [5]].

Trois principales catégories de mycosides ont été décrites : les mycosides A et B, qui sont des glycolipides [[2], [6], [7]] et les mycosides C, qui sont des peptidoglycolipides [[2], [8], [9], [10]].

Leur distribution dans la nature semblait être bien définie : ainsi, le mycoside A a été isolé uniquement à partir de souches photochromogènes (*M. kansasii*), le mycoside B de plusieurs souches bovines, tandis que le mycoside C a été obtenu à partir de *M. avium* et de souches apparentées.

Ces substances apparaissaient donc comme caractéristiques de certaines souches de mycobactéries et une ébauche de classification de mycobactéries en fonction des glycolipides qu'elles contiennent a été tentée [[2], [3], [4], [11]].

Dans la présente Note, nous rapportons la présence simultanée de deux types de mycosides : A et C dans *Mycobacterium kansasii* n° 4, souche « atypique » photochromogène.

Les microorganismes ont été extraits selon le schéma d'Anderson, d'abord par le mélange d'alcool et d'éther, ensuite par le chloroforme. L'extrait éthéro-alcoolique contient le mycoside A, un glycolipide dont la structure établie par Gastambide-Odier et coll. [6] est la suivante : un trisaccharide composé de 2-O-méthylfucose, 2-O-méthylrhamnose et 2.4 di-O-méthylrhamnose est lié sous forme glycosidique à l'OH phénolique d'un aglycone lipidique constitué par un phénol-glycol dont les deux hydroxyles aliphatiques sont estérifiés par deux acides gras [6].

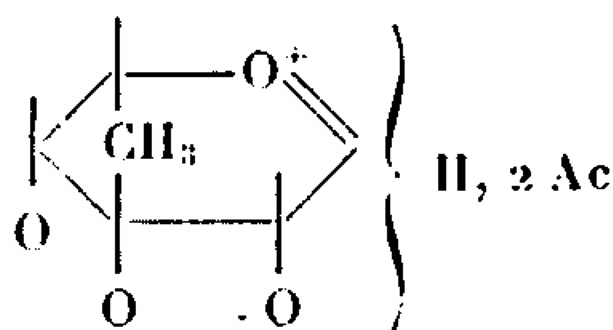
A partir d'extraits chloroformiques chromatographiés sur acide silicique-célite (2 : 1) nous avons élué avec le chloroforme une substance présentant toutes les caractéristiques de solubilité des mycosides C : elle est insoluble dans l'éther et l'eau, soluble à froid dans le chloroforme, à chaud dans l'acétone, dans l'acide acétique et dans l'alcool. Son comportement en couche mince est identique à celui d'un mycoside C authentique extrait de *M. butyricum* (R_f 0,16 dans le chloroforme-méthanol, 95 : 5) [9].

Ce produit a été soumis à une hydrolyse acide (HCl 6 N pendant 40 h à 105°); la chromatographie de son hydrolysat sur papier fournit trois taches d'acides aminés qui ont pu être identifiés à la phénylalanine, l'alanine et l'*allo*-thréonine. Ces trois acides aminés sont caractéristiques des mycosides C [(4), (8), (9)]; d'après le dosage quantitatif selon la méthode de Moore et Stein, modifiée par Piez et Morris (12) ils sont présents dans les proportions 1 : 2 : 2. Étant donné la difficulté, dans le cas des mycosidesC, d'obtenir la partie lipidique dépourvue d'acides aminés, nous ne voulons pas conclure qu'il s'agit d'un pentapeptide, ou bien que ces proportions sont le résultat d'une hydrolyse incomplète (8).

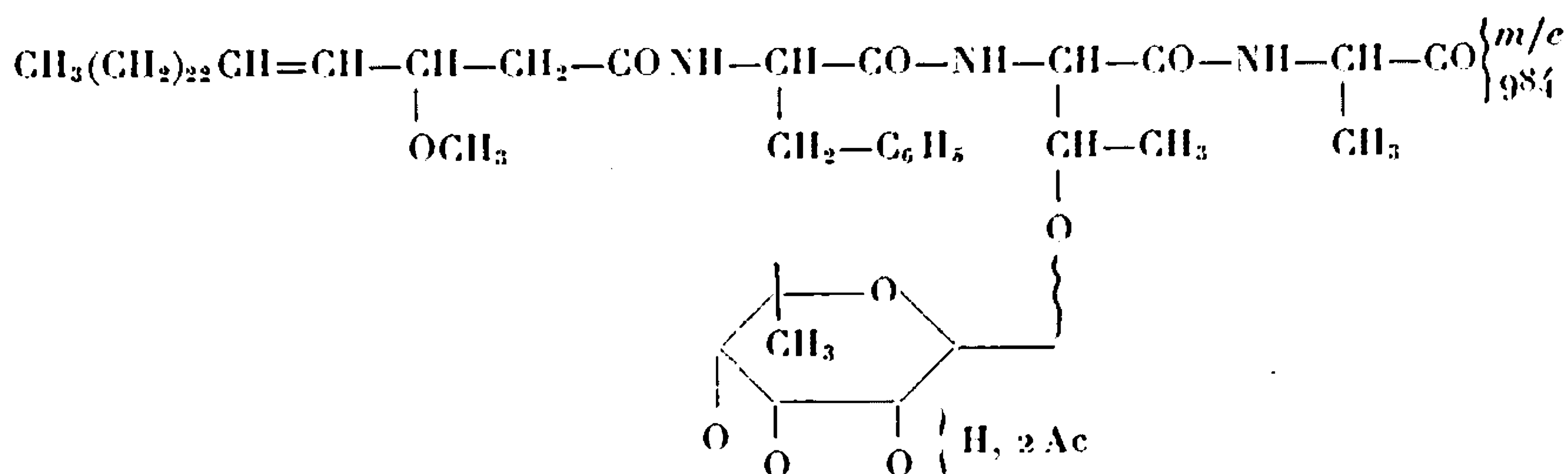
Les acides gras sont constitués par un mélange assez complexe dont un représentant semble identique à celui décrit dans le mycoside C_b de *M. butyricum*, à savoir $C_{29}H_{56}O_3$ (9).

Quant aux désoxysucres, nous avons pu identifier, après l'hydrolyse partielle (HCl 2 N à 100° pendant 16 h), par chromatographie sur papier, le 6-désoxytalose et un di-O-méthylrhamnose; seul le premier sucre s'y trouve en quantité importante.

Le spectre de masse du mycoside intact (mesuré avec un appareil « MS 9 » avec introduction directe) montre que le 6-désoxytalose contient deux groupements acétyles, comme c'est le cas dans tous les mycosides C examinés jusqu'à présent [(8), (9), (13)]. En effet, le pic très intense à *m/e* 231 peut correspondre à l'ion $C_{10}H_{15}O_6$.



L'examen de ce spectre confirme, en outre, que la structure partielle de ce peptidoglycolipide est analogue à celle du mycoside C_b (9) :



D'après ces résultats, le peptidoglycolipide isolé de *M. kansasii* n° 4 semble bien être un mycoside C. Les deux types de mycosides peuvent donc coexister dans la même souche et la classification des différentes souches en fonction de leurs constituants glycolipidiques doit être envisagée avec prudence.

Quant aux quantités des deux glycolipides, elles semblent être du même ordre de grandeur : d'après les travaux de Gastambide et coll. ([14]), le mycoside A constitue environ 1,3 % des lipides extraits par le mélange d'alcool et d'éther, tandis que l'extrait chloroformique contient environ 1 % de mycoside C, la teneur en lipides des deux extraits étant comparable.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) 105e communication sur les constituants des Mycobactéries; 104e comm., *voir* P. V. N. Acharya, M. Senn et E. Lederer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2173.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Organisation Mondiale de la Santé (Genève).

(2) D. W. Smith, H. M. Randall, A. P. Mac Lennan, R. K. Putney et S. V. Rao, *J. Bacteriol.*, 79, 1960, p. 217, A. P. Mac Lennan, D. W. Smith et H. M. Randall; *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 309.

(3) A. P. Mac Lennan, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 394.

(4) D. W. Smith, H. M. Randall, A. P. Mac Lennan et E. Lederer, *Nature*, 186. 1960, p. 887.

(5) *Voir* la revue de E. Lederer, *Chem. Phys. Lipids*, 1, 1967, p. 294.

(6) M. Gastambide-Odier, P. Sarda et E. Lederer, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3135.

(7) H. Demarteau-Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 442.

(8) M. Chaput, G. Michel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 329 et 63, 1962, p. 310.

(9) E. Vilkas, A. Rojas, B. C. Das, W. A. Wolstenholme et E. Lederer, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2809.

(10) E. Vilkas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 786.

(11) G. B. Fregnan, D. W. Smith et H. M. Randall, *J. Bacteriol.*, 82, 1961, p. 517.

(12) K. A. Piez et L. Morris, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.

(13) *Mycobacterium scrofulaceum*, expériences inédites.

(14) M. Gastambide-Odier, P. Sarda et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'une cinétique d'extraction avec réaction chimique contrôlée par la diffusion.* Note (*) de MM. Bernard Tinturier et Tivadar Kikindai, présentée par M. Paul Pascal.

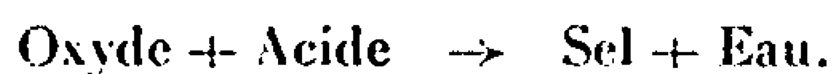
La dissolution par les acides du trioxyde d'uranium hydraté vérifie la loi cinétique établie dans le cas d'une réaction solide-liquide contrôlée par la diffusion. Les expériences ont conduit à déterminer les coefficients de diffusion des nitrate, sulfate et chlorure d'uranyle.

Les études théoriques [(1), (2), (3)] de l'extraction par diffusion d'une substance solide contenue dans un corps poreux utilisent souvent l'équation de la dissolution d'un corps dans un solvant pur

(1) $$\frac{dP}{dt} = -k\,DS(C_s - c),$$

P est le poids de substance à dissoudre, D le coefficient de diffusion, S la surface, C_s la concentration de saturation et c la concentration dans la solution. La vitesse d'extraction est donc contrôlée par la diffusion dans la couche limite adjacente à la surface de réaction [équation (1)] et dans les capillaires de la structure poreuse (équation de la diffusion).

Mais l'équation (1) ne s'applique plus si la dissolution fait intervenir une réaction chimique. Soit une réaction rapide du type :



Le flux masse d'acide qui arrive à l'interface par diffusion est de la forme

(2) $$N_A = k_A D_A C_A S;$$

d'après la théorie des films de diffusion et en supposant que la concentration de A à l'interface est nulle (réaction rapide) k_A est un coefficient de proportionnalité, D_A le coefficient de diffusion, C_A la concentration dans la solution, S la surface d'attaque.

De même, le flux de masse de sel qui passe en solution est

(3) $$N_B = k_B D_B (C'_B - C_B)^S,$$

avec les mêmes notations, C'_B étant la concentration à l'interface. En régime permanent, il n'y a pas accumulation de matière dans la couche limite. Donc

$$N_A = k N_B,$$

k est un coefficient qui dépend de la réaction.

Puisque :

$$N_B = -\frac{dP}{dt},$$

il vient

$$\frac{dP}{dt} = -k'D_A C_A S. \tag{4}$$

Si l'on admet que N_A est fixé par les conditions expérimentales, on voit que N_B s'ajuste à une valeur proportionnelle par variation de C'_B et C_B. L'extraction est ici contrôlée par la diffusion du réactif en solution. Si l'on suppose que P varie comme $S^2/3$ (symétrie sphérique), on obtient

$$P^{\frac{1}{3}} = P_0^{\frac{1}{3}} - K C_A D_A t, \tag{5}$$

P_0 est le poids de substance à extraire au temps o.

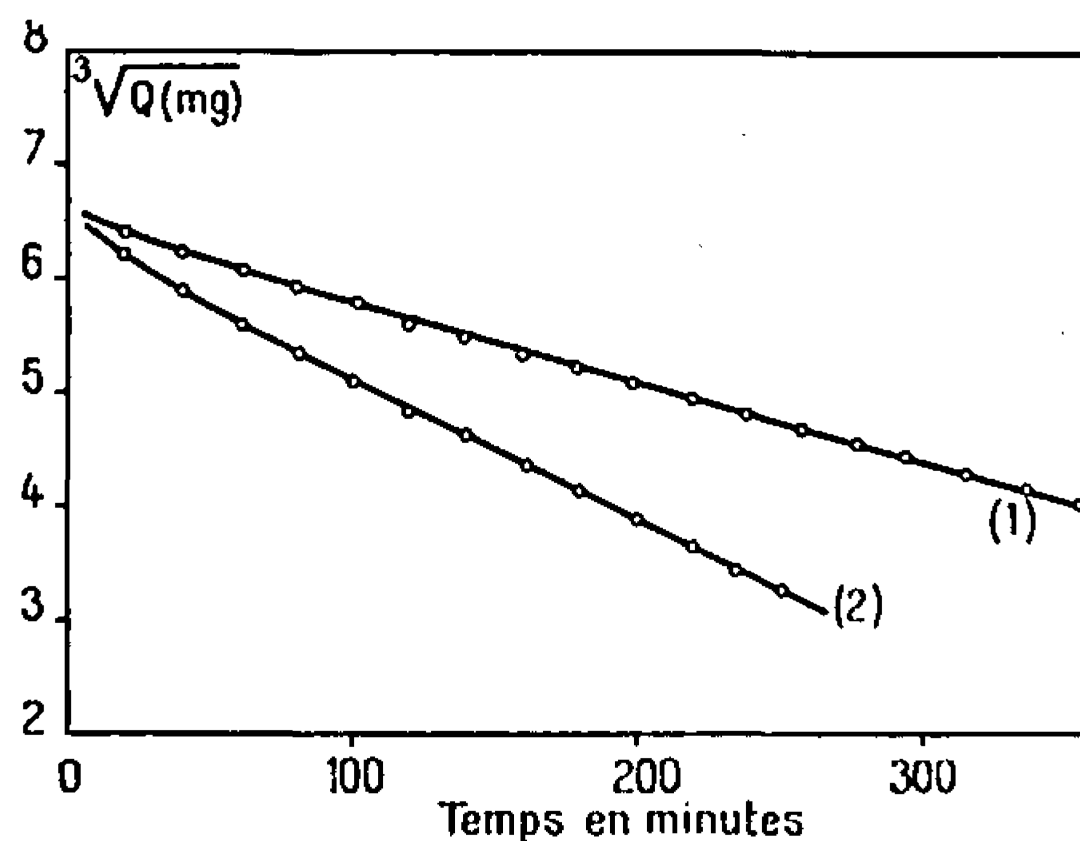


Fig. 1.

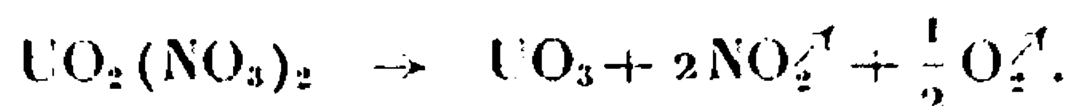
(1) H_2SO_4 : 0,05 M; (2) H_2SO_4 : 0,1 M.

Nous avons vérifié cette loi avec la réaction :



$$UO_3, 2H_2O + 2H^+ \rightarrow UO_2^{++} + 3H_2O.$$

Nous préparons UO_3 dans un disque de verre fritté en le saturant d'une solution de nitrate d'uranyle et en chauffant lentement jusqu'à 300°C,



$$UO_2(NO_3)_2 \rightarrow UO_3 + 2NO_2\nearrow + \frac{1}{2}O_2\nearrow.$$

Après hydratation de l'oxyde, le verre contenant UO_3, $2H_2O$ est suspendu au fléau d'une balance et immergé dans un grand volume de solution acide (C_A constant). La solution n'est pas agitée, ce qui permet la pesée et vérifie les conditions de l'extraction par diffusion.

Pour pouvoir admettre que la concentration en acide dans les pores est la concentration de la solution, il faut utiliser des corps poreux de faible épaisseur et dont les diamètres de pores soient assez grands (90 à 150 μ). On néglige ainsi la diffusion dans la structure poreuse qui n'est alors qu'un support et la perte de poids donne directement la quantité dissoute à un instant donné. On vérifie alors (*fig.* 1) que les variations

de $\sqrt[3]{P}$ sont linéaires pendant un temps assez long et que la pente des droites est proportionnelle à la concentration d'acide utilisée.

Par contre, si l'on utilise des verres minces mais de pores plus petits (10 à 20 μ), la concentration de l'acide dans les pores est inférieure à la concentration extérieure, les capillaires plus ou moins obstrués ralentissent l'arrivée de l'acide. La vitesse de dissolution est alors contrôlée par la diffusion de l'acide dans les pores. Cependant (*fig.* 2), tout se passe comme si la concentration était constante, mais elle ne varie pas proportionnellement à la concentration extérieure (loi de diffusion). C'est ce que montrent les pentes des droites pour différentes concentrations.

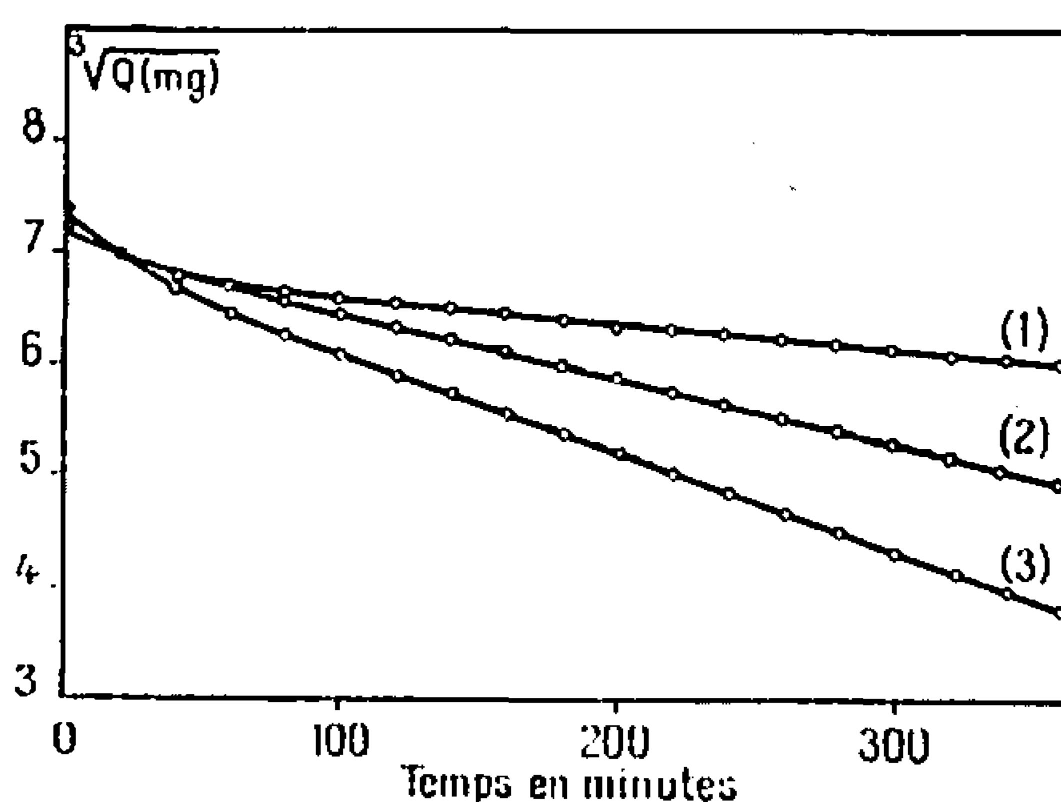


Fig. 2.

(1) H_2SO_4 : 0,005 M; (2) H_2SO_4 : 0,025 M; (3) H_2SO_4 : 0,05 M.

Nous avons également fait (*fig.* 3) des extractions dans un même verre avec des acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique à la même concentration 0,1 N, afin de vérifier si les pentes des droites obtenues étaient proportionnelles au coefficient de diffusion des acides ou à celui des sels. Pour cela nous avons aussi mesuré les coefficients de diffusion des trois sels d'uranyle correspondants à 25°C et 0,1 N par la méthode gravimétrique de F. T. Wall ([4]).

Nous avons trouvé :

Nitrate d'uranyle........	$D = 0,98.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}		(± 0,03)
Sulfate d'uranyle.........	$0,65.10^{-5}$	»	(± 0,02)
Chlorure d'uranyle.......	$0,97.10^{-5}$	»	(± 0,03)

Bien qu'on ne connaisse pas la concentration de ces sels dans les verres pendant l'extraction et donc leur coefficient de diffusion exact dans ces conditions, le tableau suivant montre que le rapport des pentes des droites

obtenues (*fig.* 3) est plus proche du rapport des coefficients de diffusion des acides que de celui des coefficients de diffusion des sels. Le rapport des pentes est indépendant de la structure du verre utilisé.

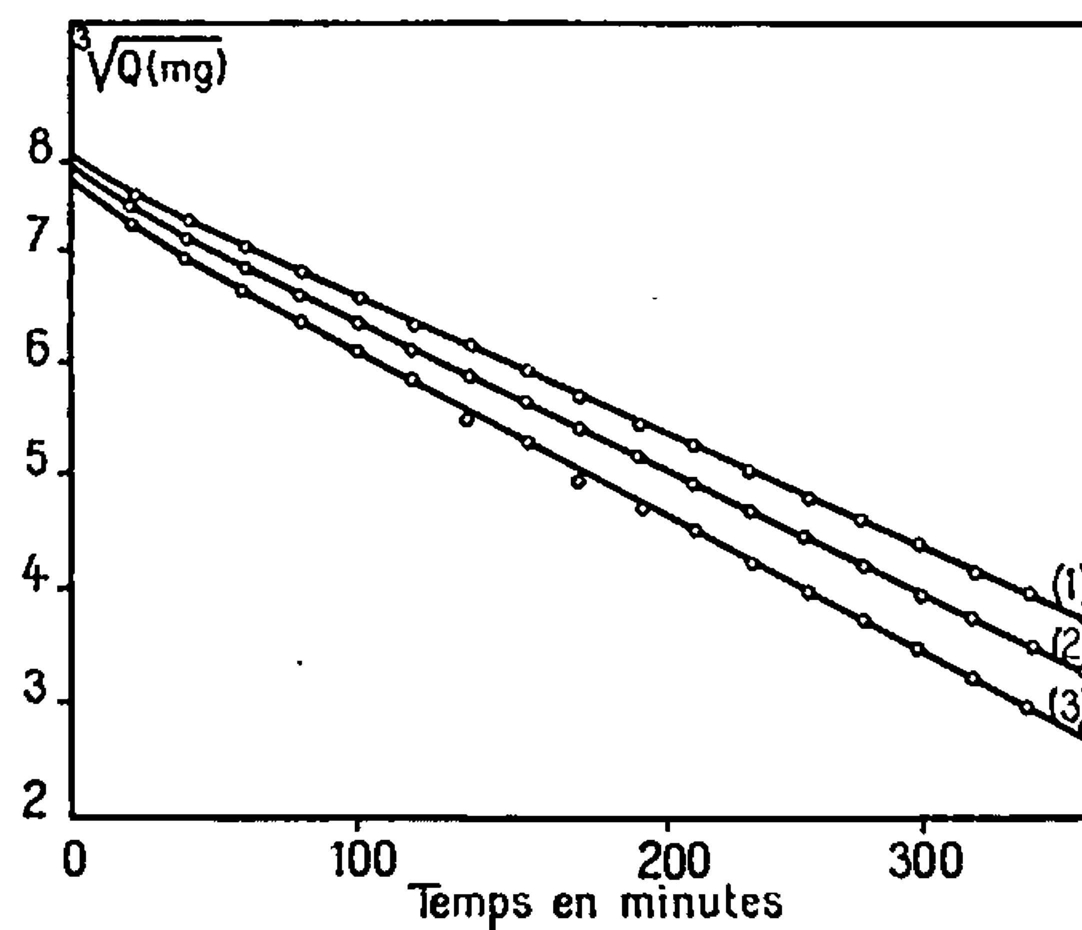


Fig. 3.

(1) H_2SO_4; (2) HNO_3; (3) HCl.

	Rapport		
	des pentes.	des D des acides.	des D des sels.
NO_3H/H_2SO_4	1,15	1,23	1,51
HCl/H_2SO_4	1,25	1,28	1,49
NO_3H/HCl	1,90	0,95	1,01

Nous pouvons donc considérer que l'équation (5) est correctement vérifiée. Si la substance à dissoudre est dispersée dans un corps poreux de dimensions importantes, la loi s'applique au niveau du pore mais il faut tenir compte de la diffusion dans la structure pour avoir la loi d'extraction globale.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

(1) G. A. Akselrud, *Théorie de l'extraction d'une substance à partir d'un corps poreux*, Institut Polytechnique de Lvov, Lvov, 1959.

(2) G. A. Akselrud, *Russian J. Phys. Chem.*, 33, n° 10, 1959, p. 406-410.

(3) G. A. Akselrud, *Russian J. Phys. Chem.*, 36, n° 7, 1962, p. 796-799.

(4) F. T. Wall, P. F. Grieger et C. W. Childers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3562-3567.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e
et *Département de Chimie, C. E. N.,*
Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les variations du pouvoir thermoélectrique des oxydes* CoO, Co_3O_4, MnO, Mn_3O_4 *à haute température*. Note (*) de

MM. **Jean-Jacques Oehlig, Henri Le Brusq, Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs définissent les conditions expérimentales de mesures reproductibles du pouvoir thermoélectrique des oxydes et présentent les résultats obtenus pour les oxydes CoO, Co_3O_4, MnO et Mn_3O_4. Pour l'oxyde MnO, le pouvoir thermoélectrique s'annule au changement de type de semi-conduction.

Le pouvoir thermoélectrique d'un oxyde (coefficient Seebeck) $\Delta E/\Delta\theta$ est mesuré en plaçant dans une zone hétérogène de température un échantillon maintenu à ses extrémités par deux fils métalliques identiques de manière à réaliser le couple différentiel : métal-oxyde-métal.

Deux couples thermoélectriques placés au niveau des contacts métal-oxyde permettent de déterminer le gradient de température $\Delta\theta$. La différence de potentiel ΔE est mesurée, suivant la valeur de la résistance électrique de l'oxyde, par la méthode d'opposition ou par la méthode du voltmètre.

Nous avons suivi les variations du rapport $\Delta E/\Delta\theta$ en fonction des deux facteurs : la température et la pression partielle d'oxygène. Toute la gamme des pressions partielles d'oxygène inférieures à 1 atm (comprises entre l'oxygène pur et l'hydrogène sec) a été explorée au moyen de deux dispositifs :

— entre 1 atm et 10^{-12} atm, à 1000°C, utilisation de l'appareil automatique de régulation des pressions partielles d'oxygène mis au point au laboratoire [(1), (2)];

— au-delà de 10^{-12} atm, emploi de mélanges oxydoréducteurs H_2-H_2O de composition connue.

TABLEAU I.

Oxyde.	Type.	Signe de la soudure chaude.	$\frac{\Delta E}{\Delta\theta}$ (mV/°) à 1000°C.	log P_{O_2} Atm.
			—0,28	0
CoO.............	*p*	—	—0,58 (maximum)	—10
			—0,45	—12
	p	—	—0,4	— 9,5
MnO.............			0	—13,3
	n	+	+0,4	—15,5
Mn_3O_4..........	*p*	—	Constant et égal à — 0,22 mV/° dans tout le domaine de stabilité	

De très nombreuses expériences préliminaires, effectuées sur l'oxydé CoO, nous ont montré que le pouvoir thermoélectrique mesuré — plusieurs dizaines de fois plus élevé que celui des métaux — est pratiquement indé-

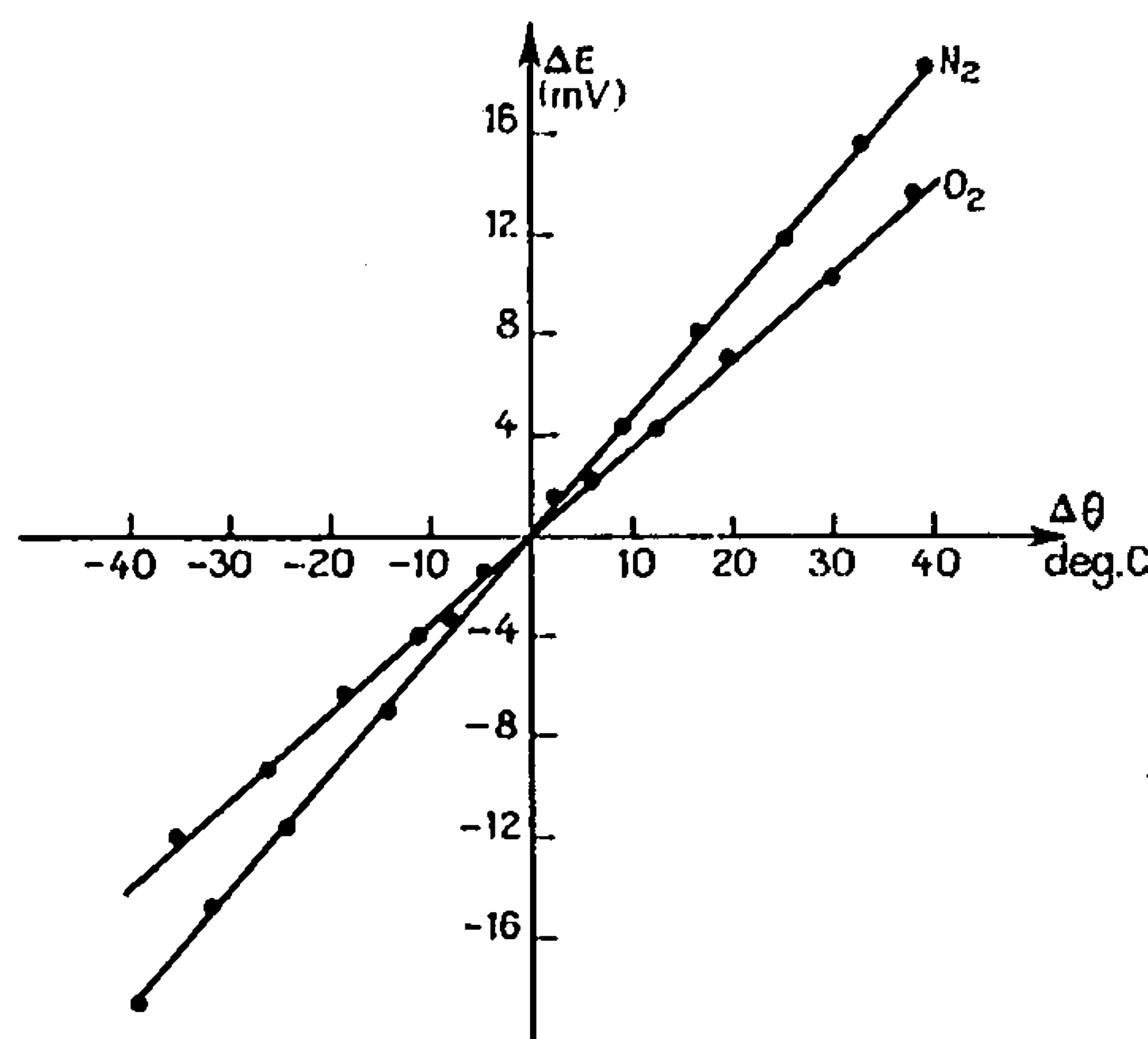
pendant de la géométrie de l'échantillon (fil d'oxyde, pellicule polycristalline, barreau fritté) et de la nature des fils métalliques aux contacts (Au, Pt, Pt-Rh, alumel-chromel).

La précision et la reproductibilité des résultats dépendent essentiellement de deux conditions :

— mesure du gradient de température $\Delta\theta$ qui existe réellement entre les deux contacts;

— équilibre de toute la masse de l'oxyde avec l'atmosphère gazeuse imposée.

Ces deux conditions sont réalisées en utilisant des barreaux d'oxyde frittés et poreux renfermant à leurs extrémités deux couples thermo-



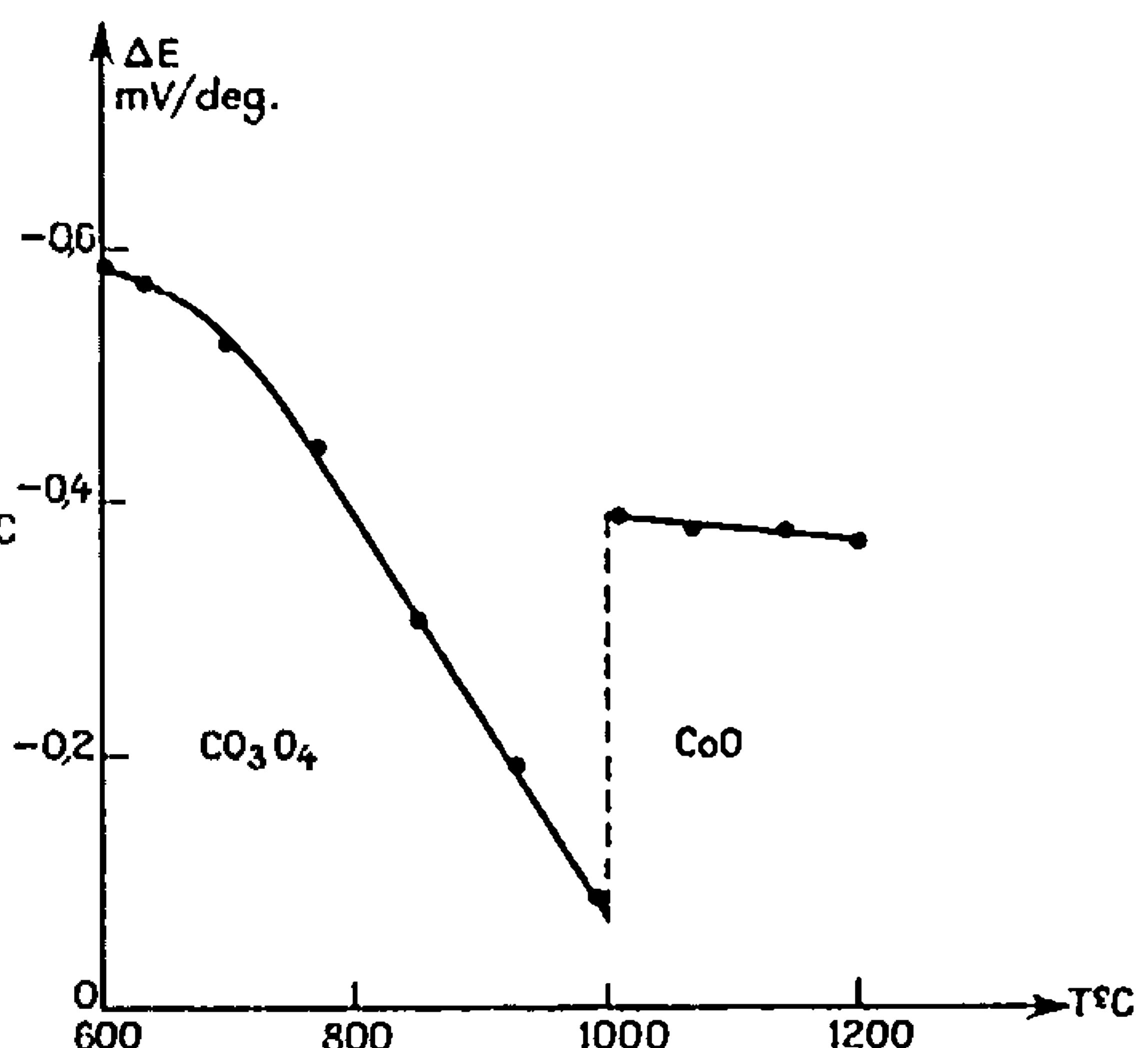


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de la force électromotrice ΔE de CoO en fonction du gradient de température $\Delta\theta$ à 1050°C dans l'oxygène ($P_{O_2} = 1$ atm) et dans l'azote ($P_{O_2} = 10^{-4}$ atm).

Fig. 2. — Étude isobare (air) des variations du pouvoir thermoélectrique des oxydes CoO-Co_3O_4 en fonction de la température.

électriques dont l'un des fils assure également la mesure de la force électromotrice ΔE. Ces deux couples doivent être incorporés dans le barreau avant le frittage afin d'assurer de bons contacts électriques et thermiques. Un tel ensemble barreau-couples est réalisé en agglomérant à froid un mélange d'oxyde et d'araldite; celle-ci est ensuite éliminée par oxydation à haute température.

Le rapport $\Delta E/\Delta\theta$ ainsi mesuré donne le pouvoir thermoélectrique vrai $dE/d\theta$, car les courbes isobares $\Delta E = f(\Delta\theta)$ (*fig.* 1) sont des droites passant par l'origine.

Cette méthode s'applique à tous les oxydes. Le tableau I résume les résultats obtenus pour les oxydes CoO, Co_3O_4, MnO, Mn_3O_4.

Les variations du pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre et de la température mettent en évidence les modifications de structure ou les changements de type de semi-conduction pour une phase déterminée.

Deux séries d'expériences complémentaires ont été entreprises :

Étude isobare à température variable (*fig.* 2). — Nous constatons une discontinuité du pouvoir thermoélectrique lors du changement de phase CoO-Co_3O_4 à 1000°C dans l'oxygène. Dans le domaine de température exploré, le pouvoir thermoélectrique de ces deux oxydes décroît quand la température augmente.

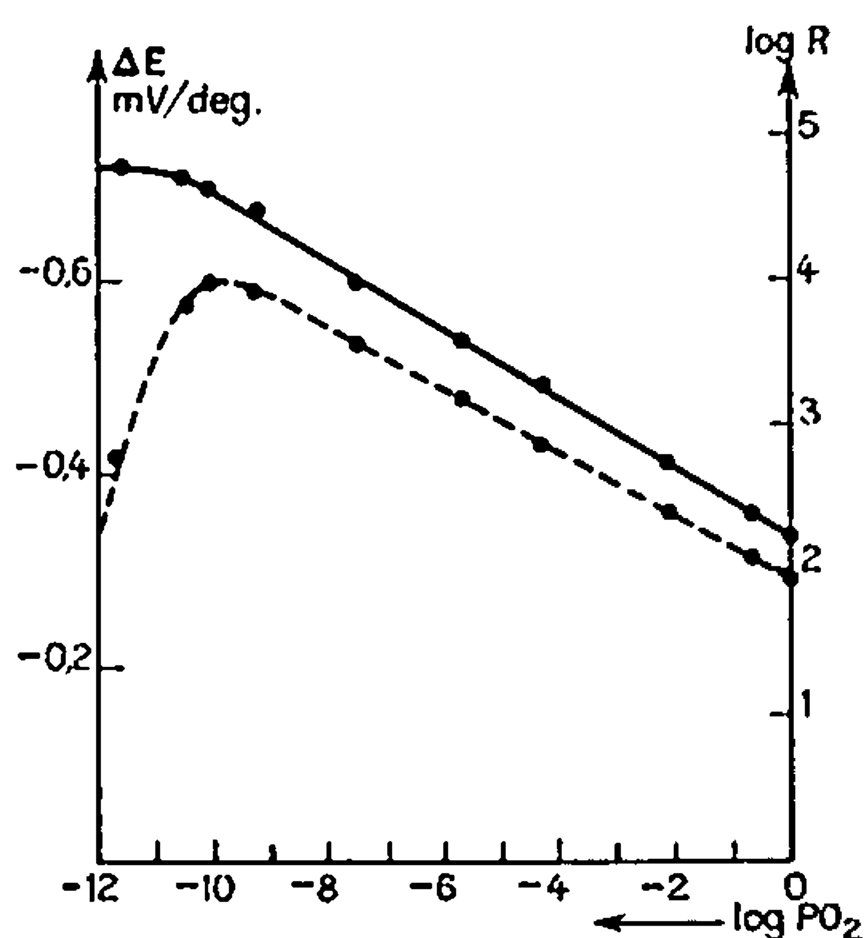


Fig. 3.

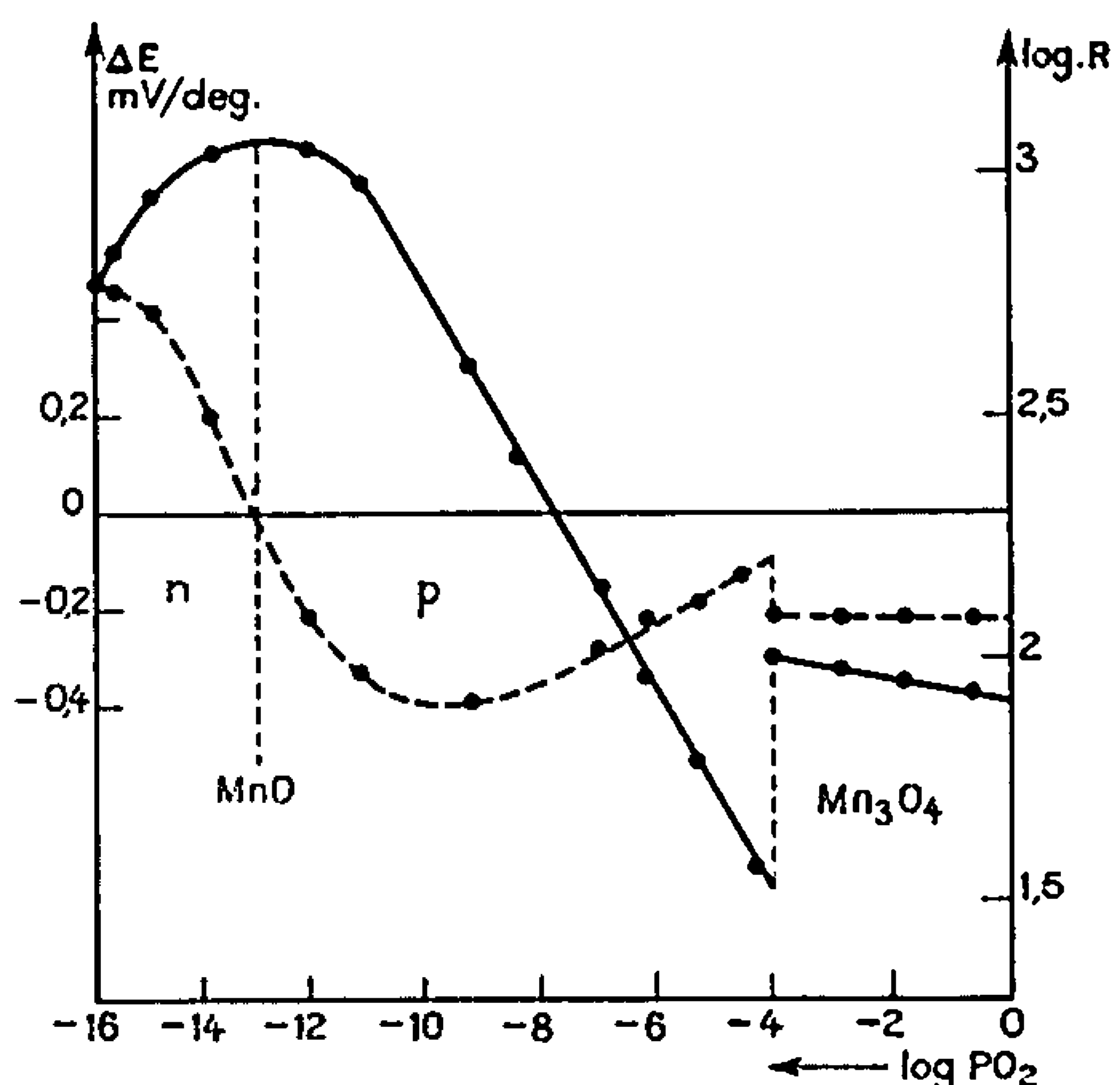


Fig. 4.

Fig. 3. — Étude comparative de la résistance (trait plein) et du pouvoir thermoélectrique (tirets) de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Fig. 4. — Étude comparative de la résistance (trait plein) et du pouvoir thermoélectrique (tirets) de MnO, Mn_3O_4 en fonction de la pression partielle d'oxygène.

$\frac{\Delta E}{\Delta \theta} = 0$ à l'équilibre $MnO_{type\,p} \rightleftharpoons MnO_{type\,n}$.

Étude isotherme à pression d'oxygène variable. — Les variations du coefficient $\Delta E/\Delta \theta$ pour le CoO à 1000°C (*fig.* 3) admettent un maximum pour $P_{O_2} = 10^{-10}$ atm (une interprétation de ce maximum sera donnée dans une publication ultérieure).

Une étude identique effectuée sur les oxydes de manganèse, met en relief deux phénomènes (*fig.* 4) :

— discontinuité du pouvoir thermoélectrique lors de la transformation MnO-Mn_3O_4 ([3]);

— changement de signe du pouvoir thermoélectrique dans le domaine de la phase MnO.

Nous avons précédemment établi que cet oxyde possède deux types de semi-conduction (*p* ou *n*) suivant la température et la pression partielle d'oxygène d'équilibre ([4]).

La comparaison des variations de la résistance et du pouvoir thermoélectrique de cet oxyde montre que ce changement de signe intervient lors de la transformation du second ordre $MnO_{type\,p} \rightleftharpoons MnO_{type\,n}$.

(*) Séance du 26 juin 1967.

([1]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

([2]) H. Le Brusq, J. J. Oehlig, J. P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

([3]) Do Quang Kim, Y. Wilbert et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 756.

([4]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.

(*Laboratoire de Chimie, Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés acides des solutions acétiques de chlorure de lithium.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition de chlorure de lithium provoque une ionisation très importante de nombreux indicateurs en solution dans l'acide acétique anhydre.

Diverses études effectuées sur les acides de Lewis en solution acétique ont montré que la présence de certains sels renforce de façon parfois considérable l'acidité du milieu. C'est, par exemple le cas de $HgCl_2$, $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$ (1) et ce dernier sel s'avère même plus actif que l'acide chlorhydrique à même concentration. Nous avons constaté que le chlorure de lithium présente des propriétés analogues et étudié l'effet obtenu sur les indicateurs suivants : nitro-2 et nitro-4 aniline (I et II), dichloro-2.4 aniline (III), diphénylamine (IV), benzeneazodiphénylamine (V), jaune de beurre (VI) et phénylazonaphtylamine (VII).

L'ionisation des quatre premiers est hypsochrome et l'étude ne porte que sur la disparition de la bande moléculaire alors que l'ionisation des trois derniers peut être étudiée en suivant en même temps l'apparition de la bande ionique située vers 520 à 550 mμ. Les faisceaux de courbes obtenus avec les indicateurs I à IV en variant la concentration |LiCl| sont comparables à ceux qui résultent de l'action de HCl et, dans une solution saturée en LiCl, les indicateurs I et III présentent le même spectre qu'en solution perchlorique. Ce sont, cependant, les indicateurs V, VI et VII qui, en montrant que l'apparition de la bande ionique accompagne la disparition de la molécule, permettent de conclure à la formation d'une entité contenant la forme protonée BH^+. On obtient en effet un spectre identique à celui de la paire d'ions BH^+Cl^- dans les solutions saturées en LiCl pour V et dès 5.10^{-2} M en LiCl pour VII. Les phénomènes constatés sont instantanés et réversibles, ce qu'on vérifie par dilution ou par addition de pyridine, et la présence de points isobestiques très nets (*fig.* 2 *a*) caractérise l'équilibre entre la molécule B et la forme contenant l'ion BH^+ [phénomène observé par Kolthoff (2) sur l'indicateur P. N. B. et attribué à la formation d'aggrégats ioniques]. L'indicateur VI présente un comportement assez particulier : la base B est assez forte (pK_{eau} 3,3) et la bande d'absorption qui lui correspond disparaît complètement dès que la concentration |LiCl| dépasse 10^{-2} M; cependant, le spectre de la forme colorée apparue présente la même allure caractéristique que celui de la paire d'ions BH^+Cl^- tout en étant beaucoup moins intense (à $\lambda = 520$ mμ, $\varepsilon = 33\,400$ au lieu de $47\,300$); les deux courbes se déduisent l'une de l'autre par affinité orthogonale et le point isobestique se trouve légèrement déplacé. La disparition complète de la bande moléculaire prouve

que la transformation a été totale et l'on vérifie d'ailleurs que l'addition de nouvelles quantités de LiCl ne modifie pas le spectre observé. On doit donc conclure qu'en présence de HCl ou LiCl en solution acétique l'indicateur VI donne naissance à des paires d'ions contenant la forme protonée BH^+ dont les spectres, tout en ayant la même forme, diffèrent très fortement par leur intensité.

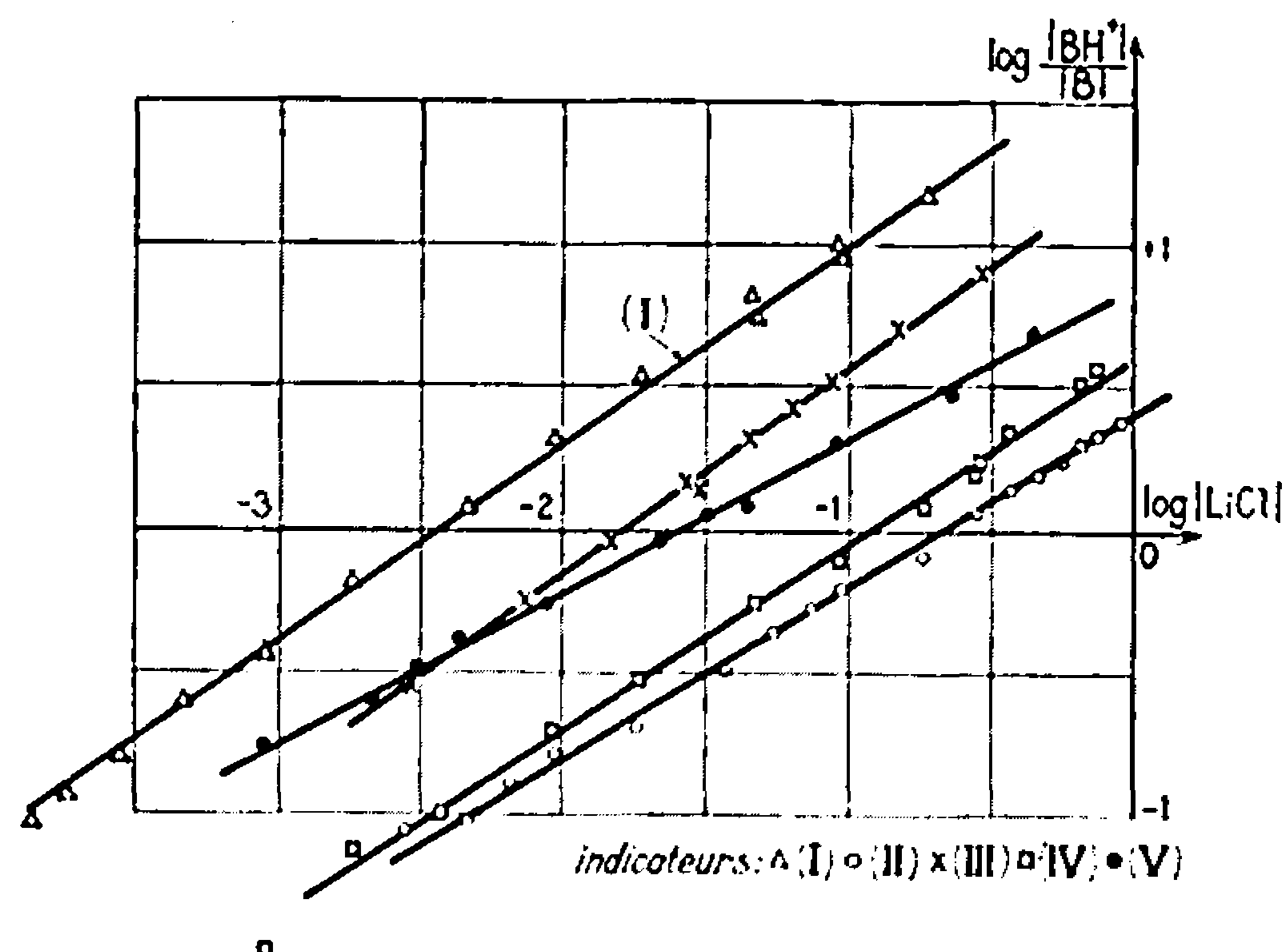


Fig. 1.

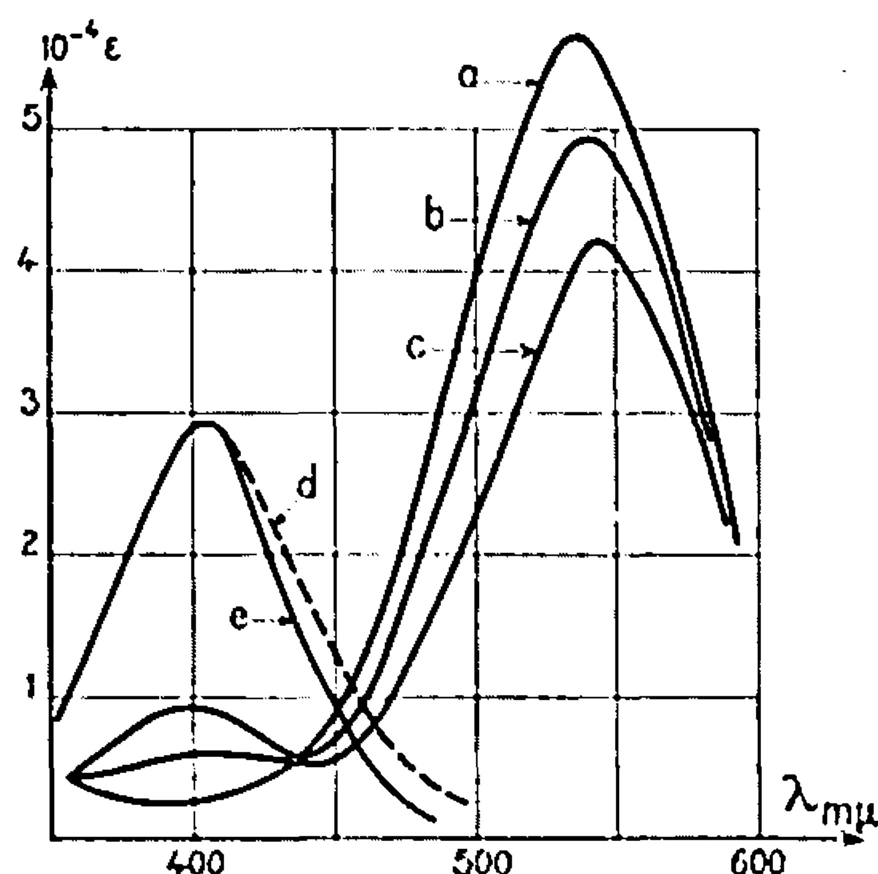


Fig. 3.

Fig. 3. — Indicateur V en milieu acide acétique-benzène 0,146 M en LiCl. Milieu acide acétique (*a*), 50 et 85 % de benzène (*b*) et (*c*). Spectres dans les solvants purs : acide acétique (*d*) et C_6H_6 (*e*).

Quantitativement, le taux de transformation que nous désignerons par $|BH^+|/|B|$ varie régulièrement avec la concentration $|LiCl|$ et sa représentation sur un diagramme bilogarithmique donne lieu à des droites (*fig.* 1), soit :

$$\log|BH^+|/|B| = A + B.\log|LiCl|$$

Nous avons obtenu ainsi :

	Indicateur.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
A.......	1,69	0,40	1,28	0,60	0,85
B.......	0,70	0,60	0,70	0,65	0,55

Ce calcul ne peut être effectué dans le cas des indicateurs VI et VII qui, beaucoup plus forts, sont partiellement ionisés dans l'acide acétique pur. La formation envisagée de BH^+ comme le fait que l'addition de LiCl déplace l'équilibre au bénéfice d'une forme susceptible d'exister dans CH_3COOH anhydre montrent la participation de l'acide acétique à la réaction précédente. Pour étudier son influence nous avons employé des mélanges acide acétique-dioxanne contenant des quantités constantes de LiCl et suivi les variations du taux d'ionisation avec la concentration $|CH_3COOH|$ dans le mélange (*fig.* 2 *b*). On constate dans ces conditions que l'ionisation

diminue très vite avec $|CH_3COOH|$. Ainsi, dans le cas de la figure 2 *b*, on obtient $\log|BH^+|/|B| = -6{,}0 + 5{,}0 \log|CH_3COOH|$. Nous avions choisi le 1.4-dioxanne en espérant que ce solvant n'aurait aucun rôle chimique dans la réaction et n'y participerait pas non plus comme agent solvatant. Des essais de contrôle effectués avec d'autres solvants de constante diélectrique suffisamment basse pour ne pas introduire de nouveaux facteurs

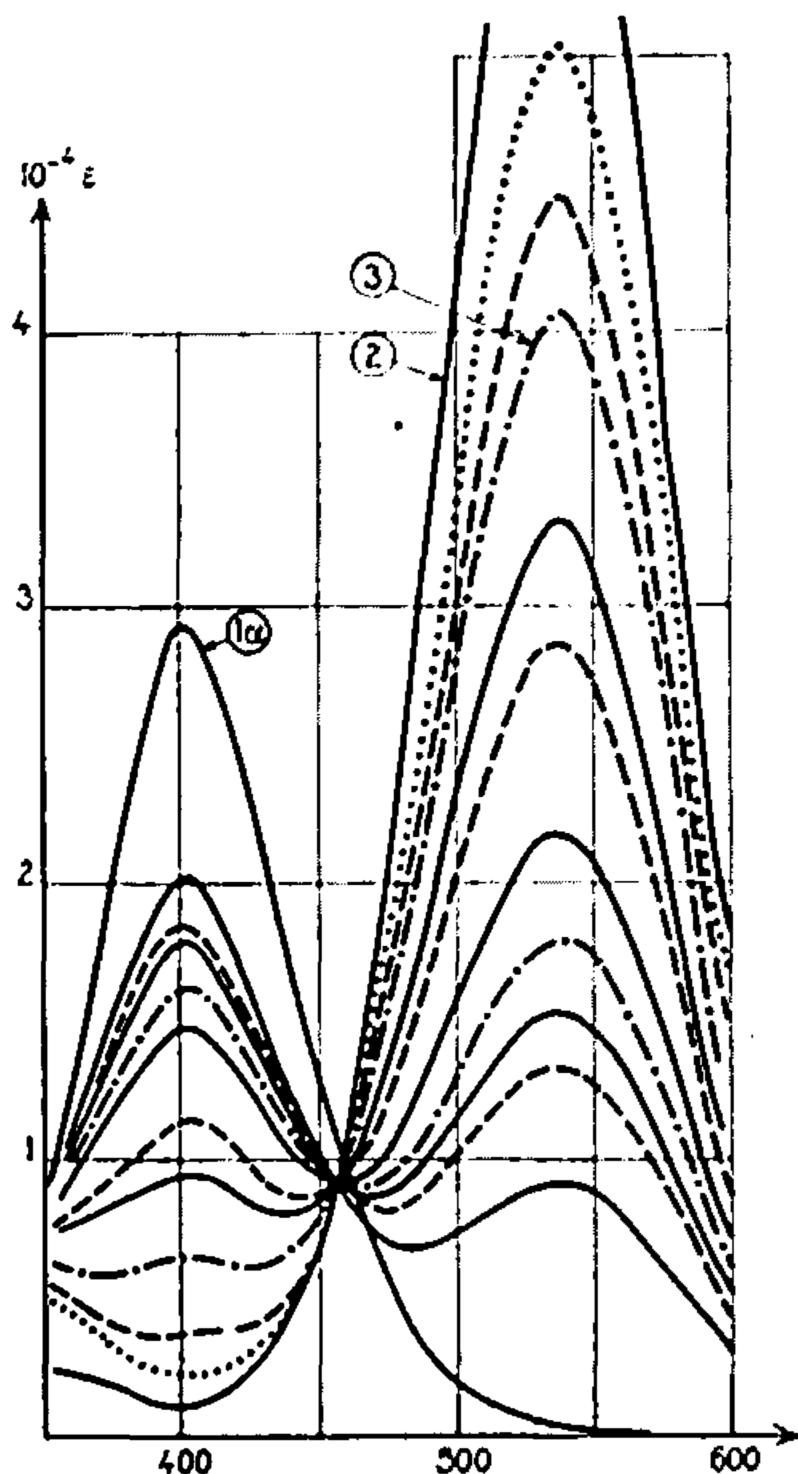


Fig. 2 *a*.

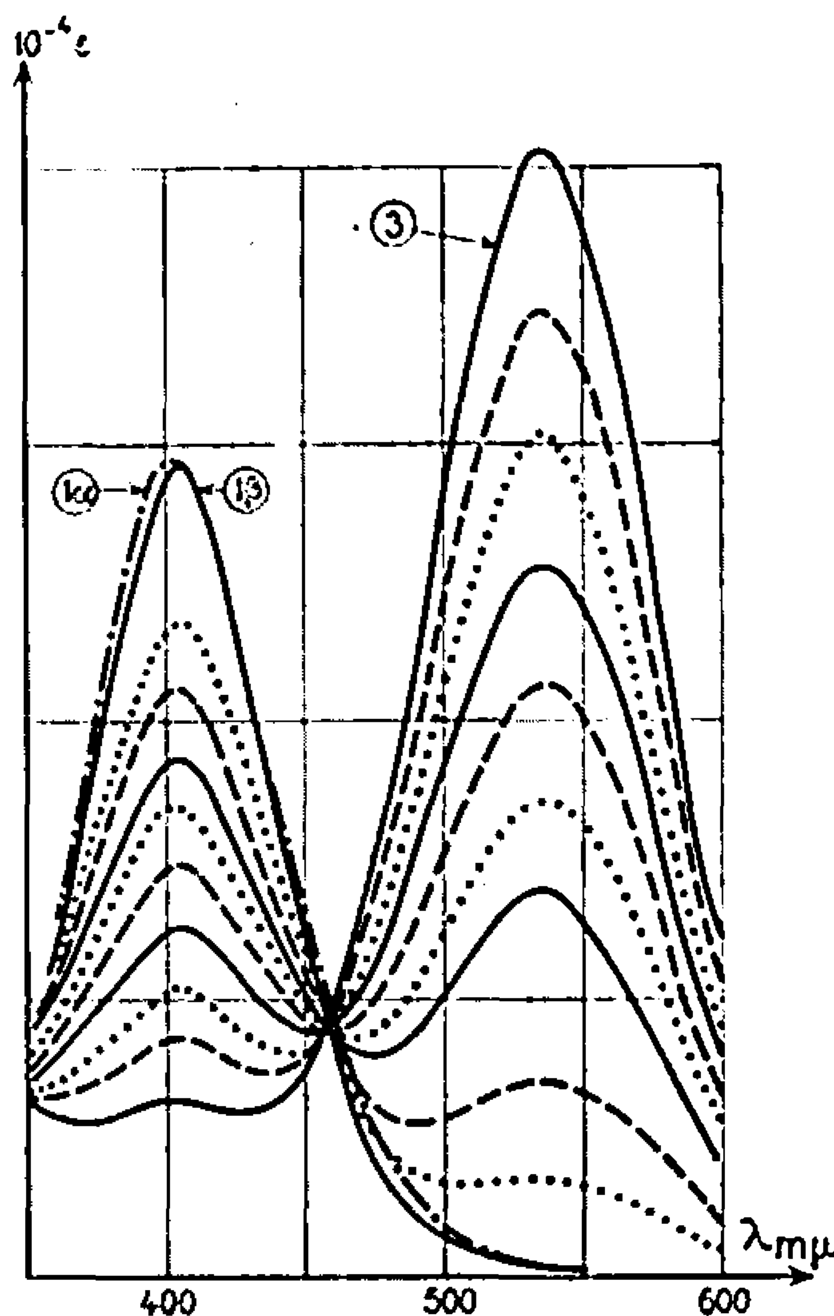


Fig. 2 *a*.

2 *a* : Indicateur (V) en milieu acétique et en présence de concentrations croissantes en LiCl : 0 (1 α) 0,0009, 0,0022, 0,004, 0,0044, 0,0088, 0,022, 0,044 et 0,088 (3); 0,177, 0,44, solution saturée (2). 2 *b* : Indicateur V en milieu acide acétique-Dioxanne 0,088 M en LiCl $|CH_3COOH|$ = 17,35, 16,85, 15,8, 14,85, 14,03, 13,20, 12,47, 10,55 et 8,85 M. Spectre en milieu dioxanne (1 β).

favorables à l'ionisation ont infirmé cette hypothèse. Ainsi, l'emploi du cyclohexane (dans le domaine où il est miscible à CH_3COOH soit 30 % en volume environ) n'amène que d'insignifiantes variations du taux d'ionisation et, en utilisant le benzène (*fig.* 3) la régression, très lente, correspond à pente de 1 contre 5 dans le cas du dioxanne. De plus le point isobestique observé se trouve déplacé. Ce point est souvent extérieur à la courbe obtenue pour la molécule dans l'acide acétique pur ce qui traduit l'effet du sel sur les spectres moléculaires déjà observé dans d'autres milieux.

Certains auteurs, pour interpréter des effets analogues, ont suggéré une solvolyse des sels [([3]), ([4])] qui aurait pour effet de libérer un acide fort dans la solution. Cette interprétation nous semble peu probable dans le

cas qui nous intéresse et nous pensons que les phénomènes observés sont plus vraisemblablement liés à la formation d'un complexe acide entre le sel et CH_3COOH, analogue à ceux mis en jeu avec $ZnCl_2$ [5] et dont l'existence sous la forme LiCl, $2CH_3COOH$ a déjà été avancée à la suite de mesures conductimétriques [6]. Cette hypothèse amène à prévoir une variation du taux d'ionisation qui, représentée sur un diagramme bilogarithmique, aurait une pente de 1/2 en fonction de l'activité (LiCl) et de 1 en fonction de (CH_3COOH). Ceci est compatible avec les faits observés compte tenu de l'effet du sel sur les molécules qui, en diminuant leur solubilité, augmente leur basicité apparente. Ce schéma, par contre, ne permet pas d'interpréter l'effet produit par le 1.4-dioxanne.

La présence d'eau en petite quantité produisant sur les indicateurs des effets du même sens, quoique beaucoup plus faibles, le chlorure de lithium et les solvants ont été soigneusement déshydratés et toutes les manipulations ont été effectuées en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée. La préparation de l'acide est assez délicate car les indicateurs I à III s'acétylent rapidement en présence de traces d'anhydride acétique ce qui permet d'ailleurs d'en effectuer le dosage. On dose ainsi aisément des solutions 10^{-3} ou 10^{-4} M en $(CH_3CO)_2O$ et la constante de vitesse du second ordre, dans le cas de l'indicateur II est voisine de 15 $h^{-1}.l^{+1}$ $mole^{-1}$.

Nous noterons enfin que la présence de LiCl dans l'acide acétique anhydre a pour effet d'augmenter la constante diélectrique D du milieu. Nous avons observé une variation linéaire : $D = 6{,}27 + 24{,}7\,|\,\mathrm{LiCl}\,|$ mais sur un domaine de concentration restreint car la conductivité de la solution devient trop forte lorsque $|\,\mathrm{LiCl}\,|$ dépasse 0,06 M pour que nous puissions utiliser notre appareil de mesure (« Dékamètre DK 03 »). Si une loi de ce type s'avérait valable jusque dans les milieux que nous avons utilisés (jusqu'à 1 M) l'augmentation de dissociation de l'acide acétique qui en résulterait suffirait à elle seule pour expliquer les phénomènes observés.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3524; 1958, p. 1915 et 3910.
(2) I. M. Kolthoff et S. Bruckenstein, *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1.
(3) O. W. Kolling, *Trans. Kansas Acad. Sc.*, 62, 1959, p. 62.
(4) H. W. Wharton, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 730.
(5) D. Bethell, V. Gold et D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1918.
(6) E. Y. Gorenbein et A. A. Fominskaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 29, 1963, p. 874.

*(Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie IV
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application des lignes à retard hélicoïdales à l'étude en résonance paramagnétique électronique des radicaux créés par voie électrochimique.* Note (*) de MM. **Pierre Boyer** et **Jacques Dericbourg**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est possible de remplacer les cavités résonnantes classiques des spectromètres R. P. E. par des lignes à retard hélicoïdales. Dans le cas de la production des radicaux libres par électrolyse, on peut utiliser l'hélice à la fois comme électrode et comme détecteur. L'originalité de ce dispositif est de pouvoir étudier les radicaux dès leur formation.

La méthode classique de création de radicaux libres organiques par réduction d'une molécule organique à l'aide d'un métal alcalin, présente généralement de nombreuses difficultés. Les radicaux ainsi formés sont mal définis et en général on obtient un mélange de radicaux; de plus la présence de métal dans la solution peut compliquer l'interprétation du spectre ([1]). Une meilleure méthode pour la création de radicaux est certainement une oxydation ou une réduction électrochimique.

L'étude des courbes polarographiques ([2]) permet de définir un potentiel caractéristique du système d'oxydoréduction. Ce potentiel appliqué à une électrode inattaquable (platine, parfois mercure) provoque le gain ou la perte d'un électron par la substance organique dissoute. Ce radical peut être détecté par R.P.E., ce qui impose qu'il soit placé dans une cavité résonnante.

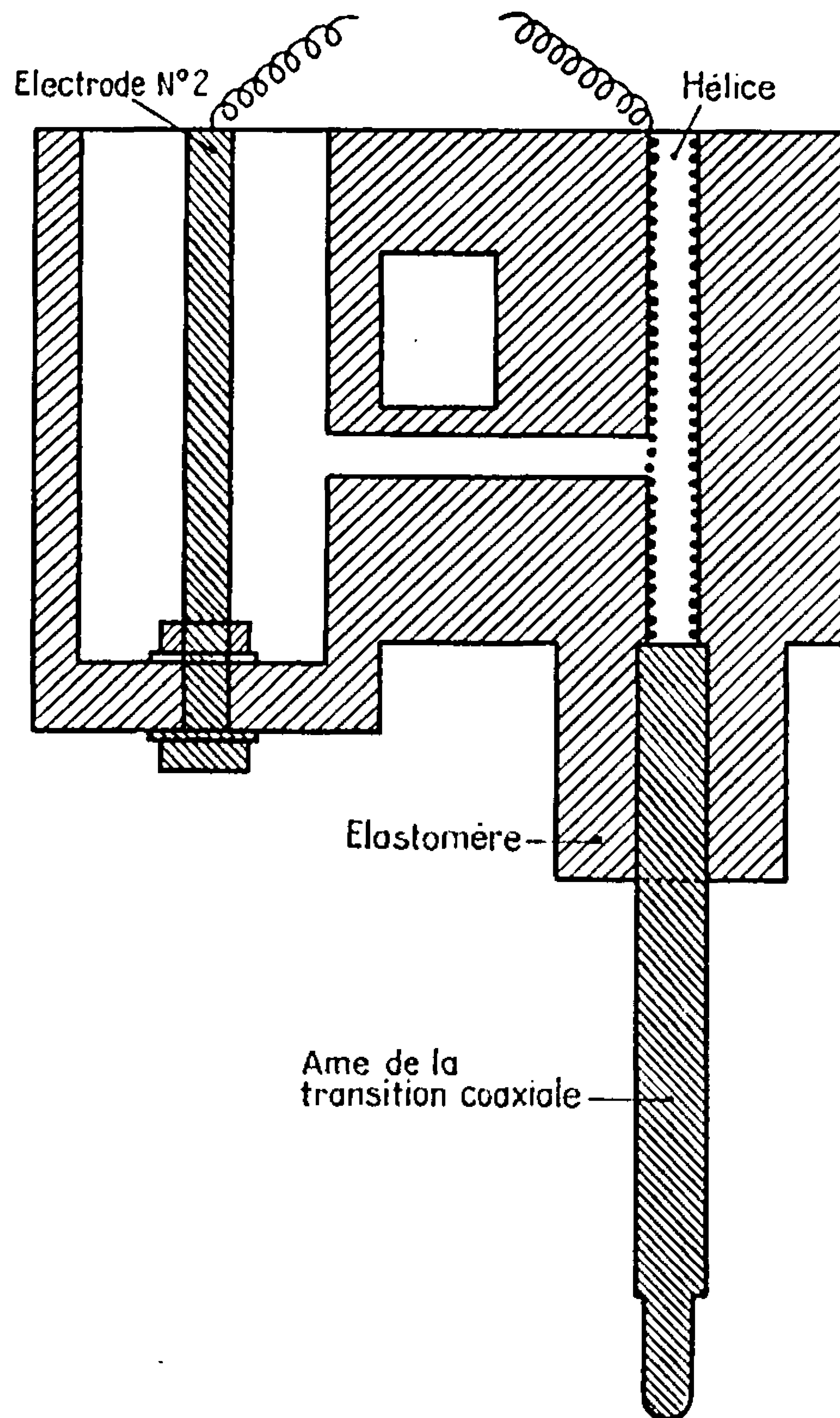
Actuellement, il n'existe pratiquement que deux types de cellules électrochimiques adaptées à la spectrométrie R.P.E. Dans le premier type, les radicaux sont créés en dehors de la cavité résonnante ([3]). Ce système permet la création de radicaux sous un potentiel bien défini et facilement contrôlable. Par contre, la nécessité de faire circuler les radicaux entre l'électrode de formation et la cavité résonnante rend le dispositif mal adapté pour l'étude des radicaux à courte durée de vie.

Dans le second type de cellules électrochimiques les radicaux sont créés directement dans la cavité résonnante. Le premier dispositif de ce type ([4]) était sans contrôle du potentiel d'électrode. Des cellules améliorées ([5]) permettent un meilleur contrôle du potentiel d'électrode; de telles cellules ont été commercialisées ([6]).

L'utilisation en R.P.E. d'une ligue à retard en forme d'hélice a été suggérée par Robinson pour réaliser des expériences de double résonance ([7]) où la bobine de modulation R.M.N. sert de résonateur en R.P.E. Des spectromètres R.P.E. où la cavité était remplacée par une hélice ont été commercialisés ([8]). Les hélices peuvent être compétitives avec les cavités ([9]) et sont particulièrement commodes pour l'irradiation des échantillons ou pour des dispositifs nécessitant une grande largeur de bande ([10]).

Une autre application intéressante des lignes à retard en R.P.E. est justement l'étude des radicaux fournis par voie électrochimique.

L'étude de la propagation des ondes [([11]) à ([14])] sur les structures hélicoïdales montre que le champ étant maximal au voisinage de l'hélice, la substance paramagnétique à étudier doit être déposée sur l'hélice.



Ceci suggère de polariser l'hélice de telle manière que devenant électrode dans la cellule électrochimique, les radicaux se forment directement sur le détecteur et sont donc dans les conditions optimales pour subir les transitions entre les sous-niveaux Zeeman.

Une cellule expérimentale de ce type a été réalisée (cf. *fig.*). Elle est formée de deux compartiments cylindriques reliés entre eux par un pont. Le matériau utilisé est un élastomère ([15]) qui, surmoulé sur l'hélice donne une certaine rigidité à celle-ci et évite les vibrations.

La structure hélicoïdale a un pas de 0,56 mm et est faite de 33 spires de 1,6 mm de diamètre réalisées avec un fil de 0,28 mm de section.

Les essais ont été effectués avec une solution à 10^{-3} M de DBPH ([16]) dans de l'acétonitrile, l'électrolyte support étant $LiClO_4$ à 0,1 M, l'hélice

servant d'anode. Un dispositif de détection très rudimentaire a suffi pour observer l'apparition et l'évolution des radicaux formés.

L'utilisation des lignes à retard simultanément comme détecteur R.P.E. et comme électrode de travail en électrochimie est pleine de promesse pour l'étude des radicaux à courte durée de vie. Le dispositif décrit précédemment devra cependant être amélioré pour contrôler le potentiel avec précision.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

([1]) F. C. Adams et S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1518.

([2]) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

([3]) J. P. Billon, G. Cauquis et J. Combrisson, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 374.

([4]) A. A. Galkin, I. L. Shamfaron et A. Stefanishina, *J. Exptl. Théorel. Phys.* (U. R. S. S.), 32, 1957, p. 1581.

([5]) D. M. Geske et A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2671.

([6]) « Varian, A. E. G. ».

([7]) R. H. Webb, *Rev. Sc. Instr.*, 33, 1962, p. 7.

([8]) « Alpha ».

([9]) F. Volino, F. Csakvary et P. Servoz-Gavin, *Colloque Ampère*, Lubljana, 1966.

([10]) P. Boyer et Ch. Bordé, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 921.

([11]) A. Lamer, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1965.

([12]) Ch. Bordé, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1966.

([13]) Ch. Bordé et P. Boyer, *J. Phys.*, 2, 1967, p. 128.

([14]) Ch. Bordé et P. Boyer, *L'Onde électrique* (à paraître).

([15]) Élastomère « Rhodorsil RTV 160 ».

([16]) Dibenzophénothiazine.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la réaction du carbone avec le soufre à hautes températures et basses pressions.* Note (*) de MM. **Pierre Wehrer** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

Une étude de la cinétique de réaction entre le carbone et le soufre confirme les prédictions qu'on pouvait déduire du mécanisme proposé antérieurement pour expliquer la cinétique particulière des réactions avec l'oxygène, la vapeur d'eau et le gaz carbonique.

L'interprétation des résultats obtenus par X. Duval et F. Boulangier [1] sur la cinétique originale des réactions $C + O_2$, $C + H_2O$, $C + CO_2$, à hautes températures (supérieures à 1000°C) et basses pressions (inférieures à 10^{-2} mm de mercure) permettait de prévoir un comportement analogue pour n'importe quelle réaction de gazéification du carbone effectuée dans des conditions semblables.

Nous avons, pour vérifier cette prédiction, entrepris l'étude cinétique de la réaction avec la vapeur de soufre, malgré de nombreuses difficultés expérimentales tenant à la nature du réactif et des produits; ceux-ci contiennent en effet à côté du produit principal CS_2, une proportion notable de CS dont le dosage est difficile à cause de sa polymérisation extrêmement rapide. Nous avons repris pour cette étude la technique du filament chauffé par effet Joule dans un système dynamique. Deux montages ont été réalisés permettant d'atteindre, l'un la quantité de CS_2 par piégeage et mesure à la jauge de Mc Leod, l'autre la quantité totale $CS + CS_2$ au moyen d'une jauge à ionisation.

Les expériences ont porté sur des filaments ou bâtonnets de carbone « amorphe » (Établissements Planchon), vitreux [2], pyrolytique, et des bâtonnets de graphite très purs du type Acheson [2].

Les dispositifs expérimentaux utilisés n'ont pas permis de conclure si le monosulfure était un produit primaire ou s'il provenait d'une réaction secondaire du disulfure avec le carbone suivant la réaction $CS_2 + C = 2\,CS$. Quoiqu'il en soit, il apparaît que le rapport CS/CS_2 ne dépend pas sensiblement de la température ou de la pression. Les vitesses de réaction mentionnées dans cette Note concernent seulement la formation de CS_2, qui seule a pu être mesurée en valeur absolue.

La réactivité des échantillons fait apparaître deux catégories bien distinctes : rapportée à l'aire réelle (mesurée par la méthode B.E.T.), la réactivité des graphites est environ 500 fois moindre que celle des carbones amorphe, vitreux et pyrolytique. Les essais n'ont pas permis de conclure si la cause devait en être attribuée à des différences de texture, de structure, ou de pureté.

L'étude cinétique a cependant révélé pour tous les échantillons des comportements analogues, présentant les caractères originaux observés pour les autres réactions de gazéification étudiées précédemment.

La mesure de la vitesse de réaction en fonction de la température montre qu'à chaque température correspond une vitesse stationnaire. La courbe correspondante (*fig.* 1) présente un maximum très marqué à une température d'autant plus élevée que la pression de soufre est plus forte. L'énergie

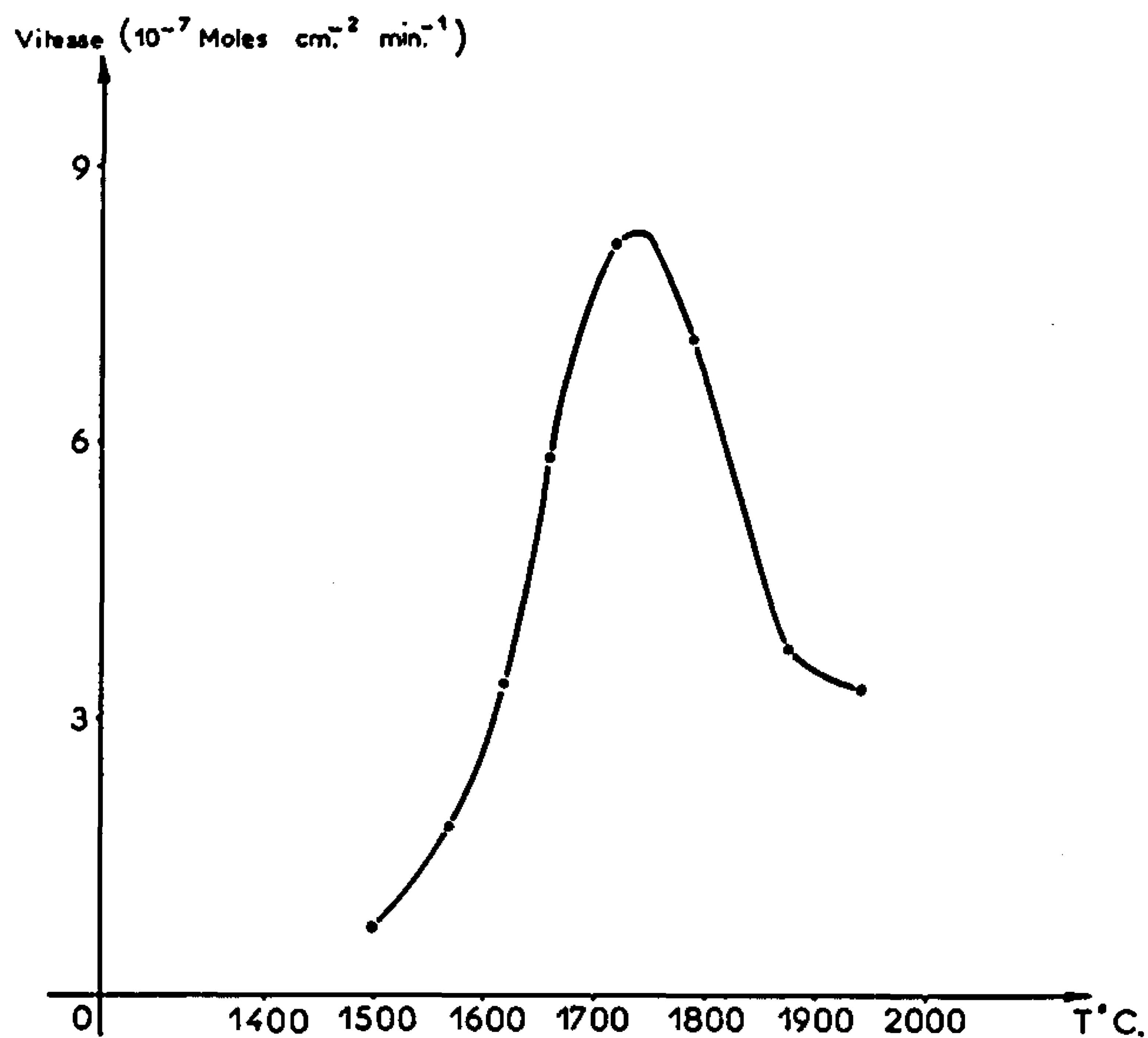


Fig. 1. — Vitesse de réaction, ramenée à l'unité d'aire géométrique, en fonction de la température (filament amorphe). Pression de soufre : 1.10^{-3} mm de mercure.

d'activation qui ne peut être définie que pour les températures les plus basses, a une valeur remarquablement élevée (environ 100 kcal/mole).

Les vitesses stationnaires ne peuvent cependant être atteintes en général qu'après un régime transitoire qui dépend de l'histoire immédiatement antérieure du filament. Ces effets de mémoire caractéristiques ont été désignés antérieurement sous le nom d'hystérèse par rapport à la température.

L'hystérèse qui intervient lorqu'on passe d'une température T_1 où l'état stationnaire a été atteint, à une température T_2, est telle que la nouvelle vitesse stationnaire V_2 est atteinte progressivement par valeurs inférieures si $T_1 > T_2$, et par valeurs supérieures si $T_1 < T_2$.

Les effets d'hystérèse, qui apparaissent dès que la vitesse de réaction ne suit plus la loi d'Arrhenius, sont particulièrement marqués dans le domaine de température où le coefficient thermique apparent de la vitesse devient négatif.

La mesure de la vitesse de réaction en fonction de la pression montre que l'ordre apparent dépend de manière compliquée de la pression et de la température. C'est ce que montre la figure 2, où la vitesse stationnaire est exprimée par le rendement de chocs F, c'est-à-dire la fraction de collisions efficaces (un ordre égal à un correspondant à une droite parallèle à l'axe des abscisses). Ce diagramme rappelle de façon frappante celui obtenu par Boulangier pour la réaction $C + H_2O$. On peut par analogie

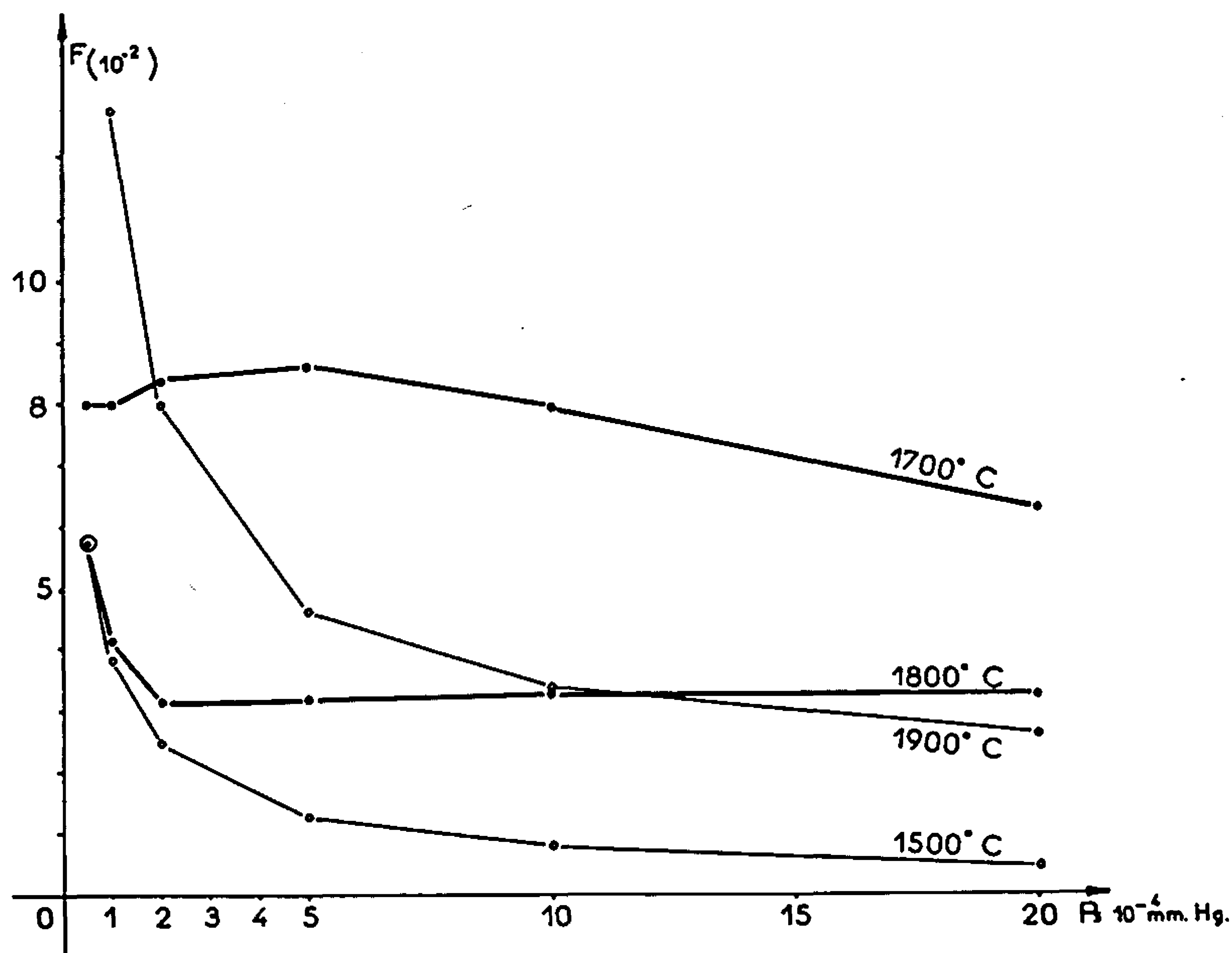


Fig. 2. — Fraction de chocs efficaces, ramenée à l'unité d'aire géométrique, en fonction de la pression de soufre (filament de carbone amorphe).

expliquer la faible valeur de l'ordre aux basses pressions par une forte chimisorption du soufre.

Les vitesses stationnaires représentées sur la figure 2 ne peuvent généralement pas être atteintes immédiatement lors d'un changement de pression, par suite d'effets de mémoire analogues aux précédents. Ces phénomènes d'hystérèse sont d'autant plus marqués que l'ordre apparent de la réaction est plus élevé, et leur sens obéit à la règle suivante : à partir d'un état stationnaire, une augmentation ou une diminution de pression entraîne une nouvelle vitesse stationnaire qui est atteinte respectivement par valeurs inférieures ou par valeurs supérieures.

L'ordre réel de la réaction, révélé par les hystérèses par rapport à la pression, dépend aussi de la température et de la pression, mais reste constamment inférieur à 1.

La cinétique de la réaction du carbone avec le soufre présente donc des caractères très originaux qualitativement identiques à ceux observés

pour les autres réactions étudiées précédemment. L'interprétation qui en avait été proposée peut donc être reprise intégralement : la réaction n'a lieu que sur des centres réactifs privilégiés de la surface. Ceux-ci sont essentiellement créés par l'attaque chimique de la surface; mais leur mobilité, favorisée par une élévation de température, leur permet de retrouver à la surface du réseau des positions plus stables où ils se « désactivent ». Pour une température et une pression données, il existe une concentration stationnaire des centres réactifs qui est un facteur déterminant de la vitesse. La variation d'un de ces paramètres entraîne une modification non instantanée de l'état stationnaire, d'où résultent les effets d'hystérèse par rapport à la température et à la pression.

A pression constante, une élévation de température favorise simultanément et la multiplication des centres réactifs, puisque la vitesse de l'acte chimique élémentaire croît, et leur disparition par réorganisation thermique de la surface. Aux températures les plus élevées, ce dernier facteur devient prépondérent, d'où résulte un coefficient de température négatif.

A température constante, une augmentation de pression favorise la multiplication des centres par une attaque plus rapide de la surface. L'ordre apparent supérieur à 1 s'interprète alors par l'effet conjugué des accroissements de pression et de concentration stationnaire en centres réactifs.

La vérification dans le présent travail des prédictions déduites de ce mécanisme, constitue un nouvel argument en faveur de sa validité.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) X. Duval, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903; F. Boulangier, *Thèse*, Nancy, 1956; F. Boulangier, X. Duval et M. Letort, *Proceedings of 1957 Conference on carbon*, Pergamon Press, p. 257.

(2) M. J. Maire nous a donné ces échantillons.

(Université de Nancy,
Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Graphitation partielle de quelques carbones durs (étude en microscopie et microdiffraction électroniques).* Note (*) de

Mmes Agnès Oberlin et Françoise Rousseaux, présentée par M. Maurice Letort.

Traités au-dessus de 2 000°C, plusieurs carbones durs sont formés de trois phases : phase non graphitable, phase graphitable et graphite. Les deux dernières présentent un faciès proche de celui des noirs de carbone. La phase graphitable est constituée de sphères, formées par l'enroulement en spirale conique d'un paquet de couches élémentaires à structure turbostratique de rotation. Entre 2 000 et 3 000°C, chaque sphère se transforme soudainement en graphite en se polygonisant. Ce mode particulier de croissance explique la graphitation partielle des carbones durs.

Lorsqu'un carbone tendre est chauffé à des températures croissantes, depuis 1600°C jusqu'à 3 000°C, il se transforme progressivement en graphite. Le réarrangement mutuel des couches élémentaires, s'accompagne d'une variation graduelle de l'espacement moyen entre les couches, qui passe de 3,44 à 3,354 Å. Au contraire, dans les mêmes conditions, un carbone dur n'est pas graphitable dans toute sa masse. Dans certains cas (graphitation en deux phases), les études aux rayons X ont montré [1], qu'à une température supérieure à 2 000°C, il apparaît soudainement une petite quantité de graphite, qui demeure constante jusqu'à 3 000°C. D'autres carbones durs peuvent comporter trois phases, dont deux apparaissent également au-dessus de 2 000°C. A côté de la raie fine du graphite ($d_{00.2} = 3,354$ Å), apparaît une autre raie fine à 3,43 Å, superposée à la raie diffuse du carbone non graphitable. Le pourcentage total des phases graphitiques n'excède pas 10 %. Lorsque la température de traitement augmente, l'intensité de la raie à 3,43 Å décroît, tandis que celle de la raie (00.2) du graphite croît. On n'observe jamais de déplacement de la raie à 3,43 Å vers la raie à 3,354 Å. L'étude aux rayons X des phases graphitiques contenues dans un carbone dur est rendue difficile à cause de leur faible pourcentage. Au contraire, les techniques de microscopie et diffraction électroniques sont bien adaptées à l'étude des mélanges où l'une des phases est présente en petite quantité. En effet, il est possible de considérer une particule isolée et de déterminer successivement sa forme (microscopie en fond clair), sa texture (microscopie en fond noir) et sa nature (microdiffraction électronique). Dans le présent travail, nous avons choisi d'abord le coke de saccharose [2], puis divers carbones durs, pour étudier l'apparition et l'évolution des phases graphitiques en fonction de la température. Les données sur l'origine des carbones et les températures de traitement sont rassemblées dans le tableau. Les résultats obtenus sur la morphologie des particules étant analogues pour les cinq échantillons, nous n'exposerons que le cas du coke de saccharose.

TABLEAU I.

Origine du carbone.	Températures de traitement (°C).									
Saccharose...........	400	600	1000	1500	2000	2200	2300	2500	2700	3000
Rayonne de cellulose A.	–	–	1100	–	–	–	–	–	2700	–
» » B.	–	–	1100	–	–	–	–	–	2700	–
Alcool furfurylique....	–	800	–	–	–	–	–	–	2700	–
Bakélite..............	–	–	–	–	2000	–	–	–	2700	–

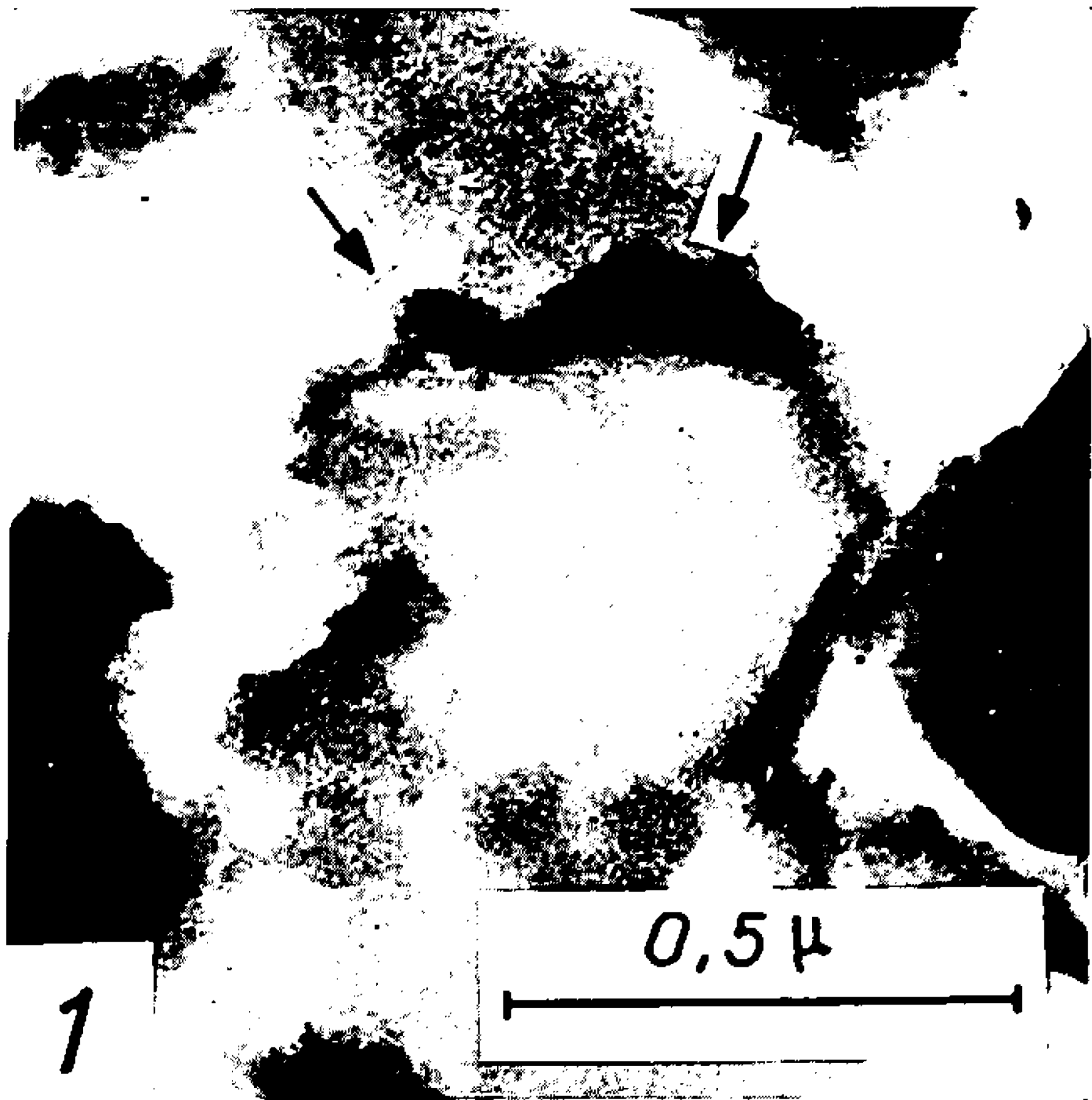
Entre 400 et 3 000°C, la majeure partie du carbone se modifie peu. Des pores apparaissent, dont le nombre et les dimensions croissent progressivement. La microdiffraction et les examens en fond noir montrent, que même à 3 000°C, les particules sont composées de domaines élémentaires très petits et orientés au hasard.

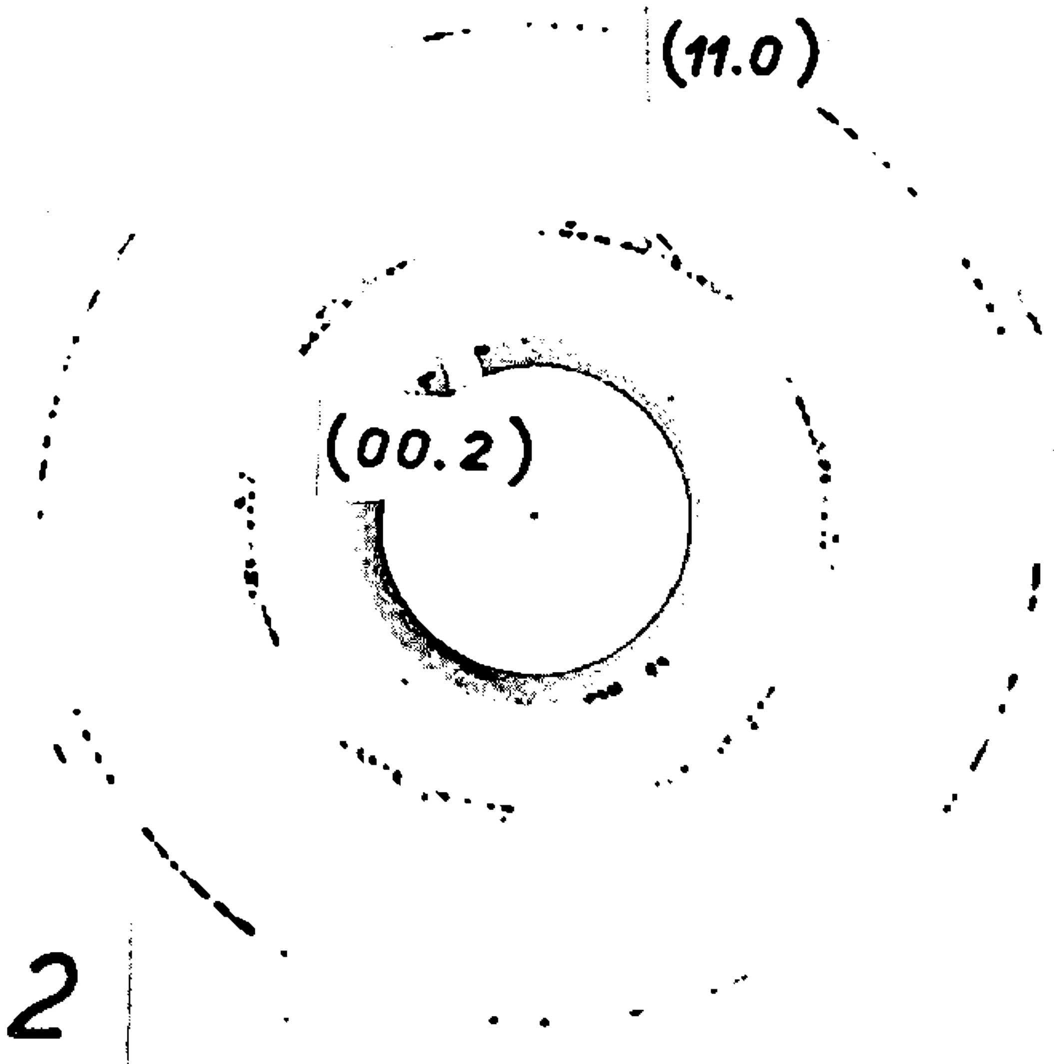
A 2 200°C, deux types nouveaux de particules apparaissent soudainement, en faible quantité. Le premier type (*fig.* 1) est semblable à celui observé sur les noirs de carbone chauffés [(3), (4)]. On observe des contours polygonaux (flèches sur la figure) et les bords des particules sont moins transparents que leur centre. Les diagrammes de microdiffraction (*fig.* 2) correspondent à du *graphite*. En effet, outre les réflexions (*hk*.o) et (*hk*.*l*), ils montrent des réflexions (oo.*l*) et la mesure de l'espacement $d_{00.2}$ conduit à une valeur de 3,36 Å. Le second type de particule (diamètre moyen voisin de 2 μ) présente un contour circulaire. Les reconstructions dans l'espace (effectuées à partir de préparations ombrées au chrome sous un angle de 45°), indiquent une forme approximativement *sphérique* pour les particules épaisses. En fait, cette forme est simulée par une *spirale conique* enroulée sur elle-même, dont la figure 3 représente un modèle. On a pu vérifier sur un tel modèle que l'ombre projetée reproduit fidèlement celle qu'on observe au microscope électronique. Des enroulements d'un type voisin ont déjà été signalés (5) pour des noirs de carbone graphités. Ces sphères se clivent aisément en rondelles plus minces, qui s'aplatissent et se déforment (flèche sur la figure 4) au cours du dépôt sur le porte-objet. Les diagrammes de microdiffraction électronique (*fig.* 5) montrent, d'une part, l'apparition de réflexions (00.*l*), d'autre part une fragmentation des anneaux (10) et (11) en portions d'arcs de cercle. Pour un même anneau, chaque portion d'arc (flèche sur la figure) représente une famille de réflexions discrètes, qui se trouve régulièrement répétée par rotation d'un angle α autour de la tache centrale (ici $\alpha = 12°$). On constate également sur les diagrammes, qu'une traînée d'intensité constante prolonge chaque famille (*hk*) vers les grands angles [(10) par exemple s'étend jusqu'à (10.1) ou (10.2)]. La mesure de $d_{00.2}$ conduit à une valeur de 3,42 Å, très différente de celle du graphite, mais proche de celle d'un *carbone non graphité*. L'existence d'une famille composée d'un petit nombre de taches ponctuelles, implique celle d'un paquet de couches élémentaires, décalées l'une par rapport à l'autre par une rotation

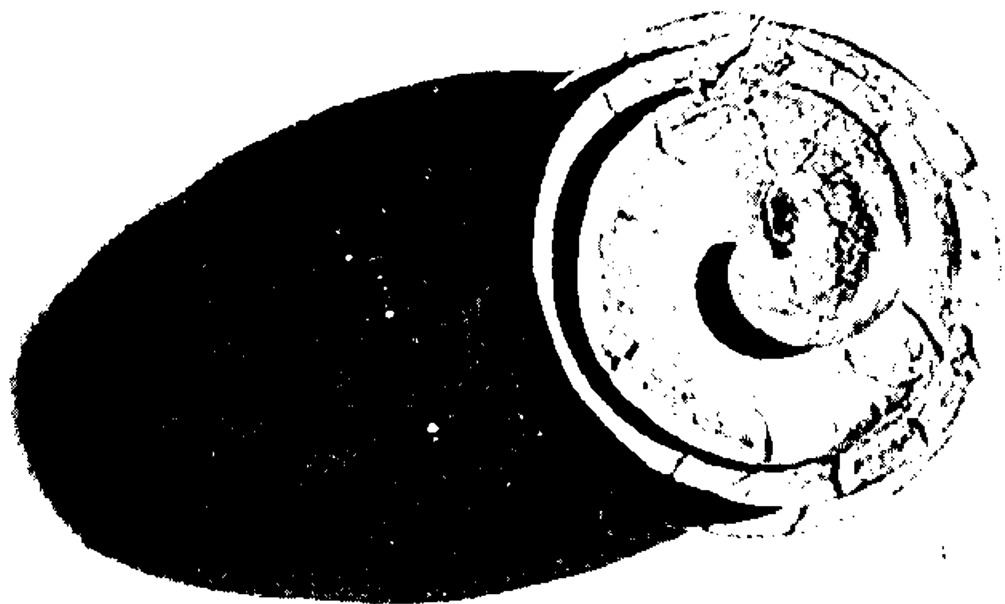
faible et quelconque. La répétition régulière de cette famille, le long d'un même anneau (*hk*), prouve que ce paquet de couches s'enroule en spirale, avec un décalage α constant d'un tour à l'autre. L'allongement des taches ponctuelles vers les grands angles est dû à la déformation de la particule. Ceci introduit une fluctuation de l'orientation des couches carbonées autour de leur plan moyen et permet d'explorer l'espace réciproque entre les positions correspondant à $l = 0$ et $l = \pm 1$ ou ± 2. Puisque l'intensité reste constante entre les deux positions extrêmes, on peut en déduire, que l'espace réciproque est formé de lignes (*hk*) non modulées, c'est-à-dire que le paquet de couches formant une particule a une structure turbostratique. La figure 6 représente l'image en fond noir, obtenue en utilisant successivement le faisceau diffracté (00.2), puis l'ensemble de la réflexion (10) et de la traînée qui lui est liée. On constate ainsi que les plis (flèche sur la figure 4), sont la cause de l'apparition des réflexions (00.*l*). En effet, ils s'illuminent seuls de façon très intense (flèche sur la figure 6) lorsque le faisceau (00.2) traverse le diaphragme objectif. Lorsque le faisceau (10) traverse à son tour ce diaphragme, le reste de la particule s'illumine. Les déformations, même les moins prononcées, sont alors mises en évidence grâce à la distorsion et à l'assombrissement des parties correspondantes de l'image. En dehors de ces déformations, toutes les particules examinées en fond noir (10) présentent un aspect identique en tous les points de leur surface. Ce résultat traduit l'existence, au sein d'une particule, de domaines élémentaires superposés (et non associés côte à côte). On obtient ainsi une confirmation définitive de l'hypothèse suggérée par la diffraction électronique : chaque paquet de couches élémentaires, dont l'enroulement en spirale forme une particule, est un *empilement turbostratique de rotation.*

Lorsque la température de traitement passe de 2 200 à 3 000°C, les particules de carbone non graphité se transforment *une par une*, en nombre croissant, en *graphite.* La spirale conique se polygonise et devient pyramidale, puis elle se brise en fragments irréguliers, plissés, riches en moirés et en franges de Bragg. Dès le début de la transformation morphologique, on obtient du graphite, identifié par microdiffraction électronique ($d_{00.2} = 3{,}36$ Å) et nous n'avons jamais pu mettre en évidence aucun stade intermédiaire entre carbone non graphité et graphite. A 3 000°C les échantillons ne contiennent plus qu'un mélange de deux phases : une phase majoritaire restée non graphitée et une phase minoritaire bien cristallisée, formée de particules polygonales (du type de la figure 1) et de particules pyramidales plus ou moins brisées en lamelles de forme quelconque.

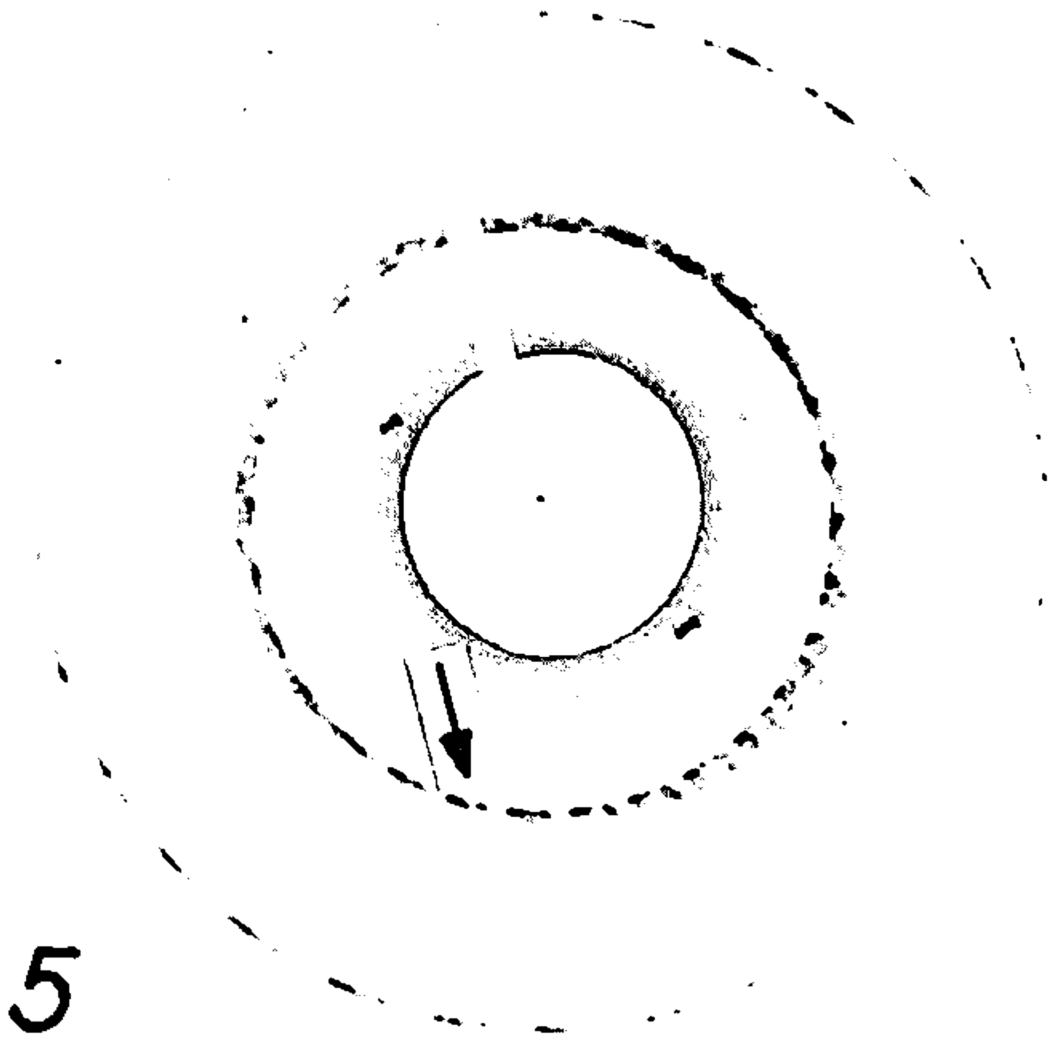
Les aspects décrits pour le coke de saccharose se retrouvent sur tous les carbones durs que nous avons étudiés et dans tous les cas, les phases graphitiques apparaissent pour $T \geq 2\,000$°C. La ligne verticale tracée sur le tableau sépare celui-ci en deux régions : la première correspond

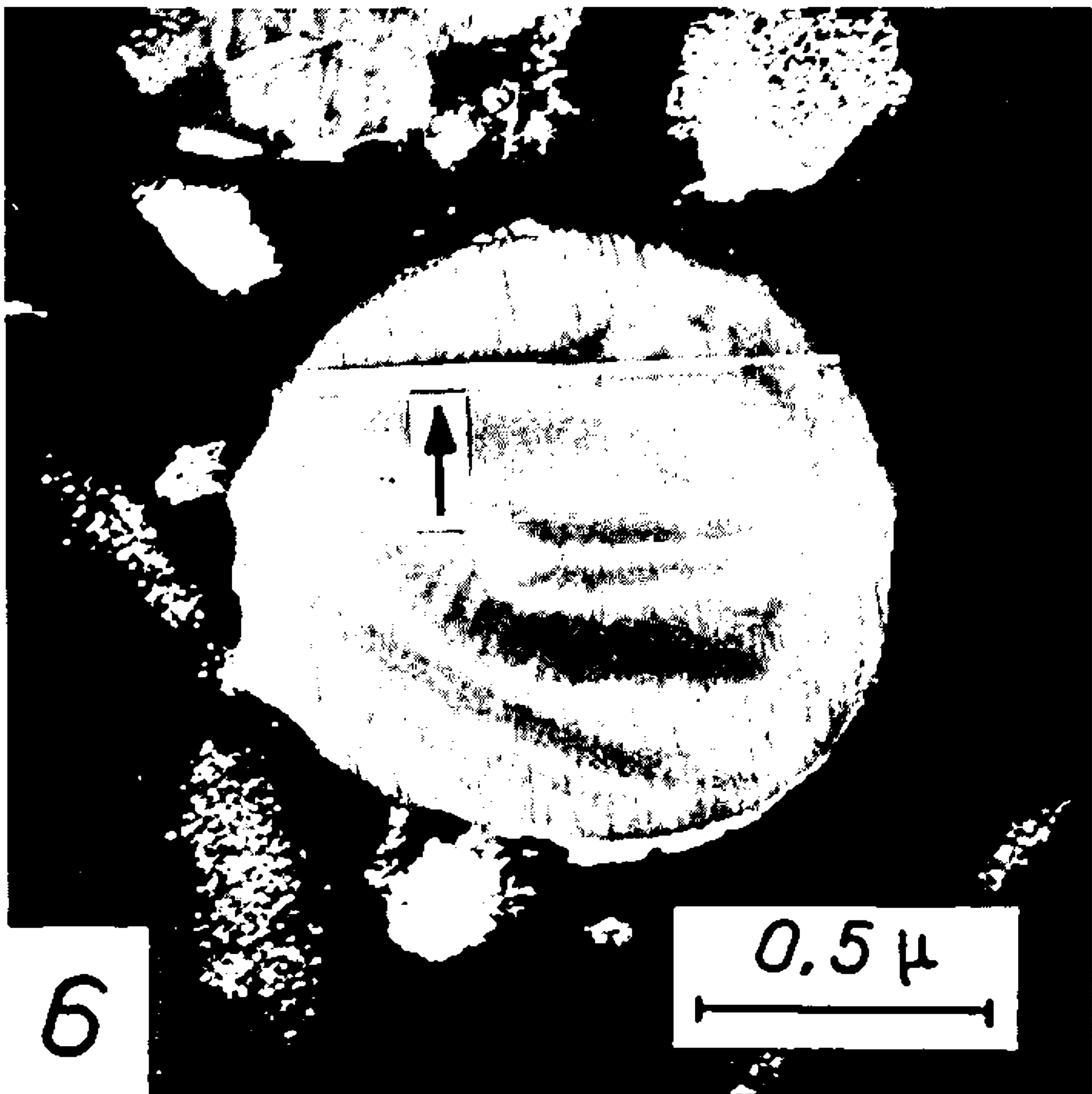

0,5 µ
1


(11.0)
(00.2)
2


3


µ
4


5


0,5 µ
6

aux basses températures et groupe les échantillons composés d'une seule phase non graphitée; la seconde correspond aux échantillons contenant d'abord trois phases (phase non graphitée, phase graphitable et graphite), puis deux (phase non graphitée et graphite).

Tous les carbones durs, soumis à une température de traitement croissante, doivent se graphiter partiellement, par un mécanisme analogue. Au cours de leur transformation, on observe toujours un mélange de trois phases, dont deux n'existent qu'en faible quantité ($\leq$ 10 %). D'un carbone à l'autre, l'abondance relative de la phase graphitable et du graphite est probablement variable, ce qui explique qu'on ne les décèle pas toujours toutes les deux aux rayons X. Dans tous les carbones durs, les phases graphitiques correspondent à un faciès très particulier, proche de ceux qu'on observe sur les noirs de carbone. La phase graphitable est constituée par des paquets de couches élémentaires, empilées avec une structure turbostratique de rotation. Ces paquets s'enroulent en spirales coniques, plus ou moins déformées et l'on obtient ainsi un équivalent bipériodique des whiskers [6], connus dans le cas des cristaux tripériodiques. L'apparition de ces formes particulières peut, d'une part, justifier la croissance rapide d'individus d'assez grande taille, d'autre part faciliter la réorganisation tridimensionnelle soudaine, nécessaire pour expliquer la transformation brusque du carbone graphitable en graphite.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc.*, 209, 1951, p. 196.
(2) A. Oberlin, *Carbon*, 5, 1967, abstract communicat. 8th Carb. Conf.
(3) H. Akamatu et H. Kuroda, *Proceed. 4th Conf. Carbon*, Pergamon, 1960, p. 355.
(4) G. Kaye, *Carbon*, 2, 1965, p. 413.
(5) T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 778.
(6) J. Gillot, *Carbon*, 5, 1967, abstract communicat. 8th Carb. Conf.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Caractères généraux des flammes bioxyde de chlore-méthane.* Note (*) de MM. **Raymond Moreau** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le régime de déflagration dans les mélanges ClO_2-CH_4 conduit à des vitesses spatiales nettement plus élevées que celles des mélanges O_2-CH_4, et le maximum de vitesse s'obtient pour une concentration en CH_4 plus grande que celle correspondant au stœchiométrique. La mesure des diamètres et des pressions critiques d'extinction conduit à un ordre global inférieur ou égal à 2.

Étude a la bombe sphérique. — Le bioxyde de chlore est obtenu en faisant réagir de l'acide sulfurique pur sur du chlorate de potassium contenu dans un ballon préalablement vidé. Les différents mélanges sont préparés par la méthode des pressions partielles et on les laisse s'homogénéiser dans l'obscurité pendant 2 h environ. Les vitesses spatiales V_s sont mesurées par la méthode du tambour tournant en enregistrant la trace du front de flamme lumineux. La flamme se propage dans une bombe en pyrex de 6 l, l'inflammation étant provoquée au centre par un train d'étincelles.

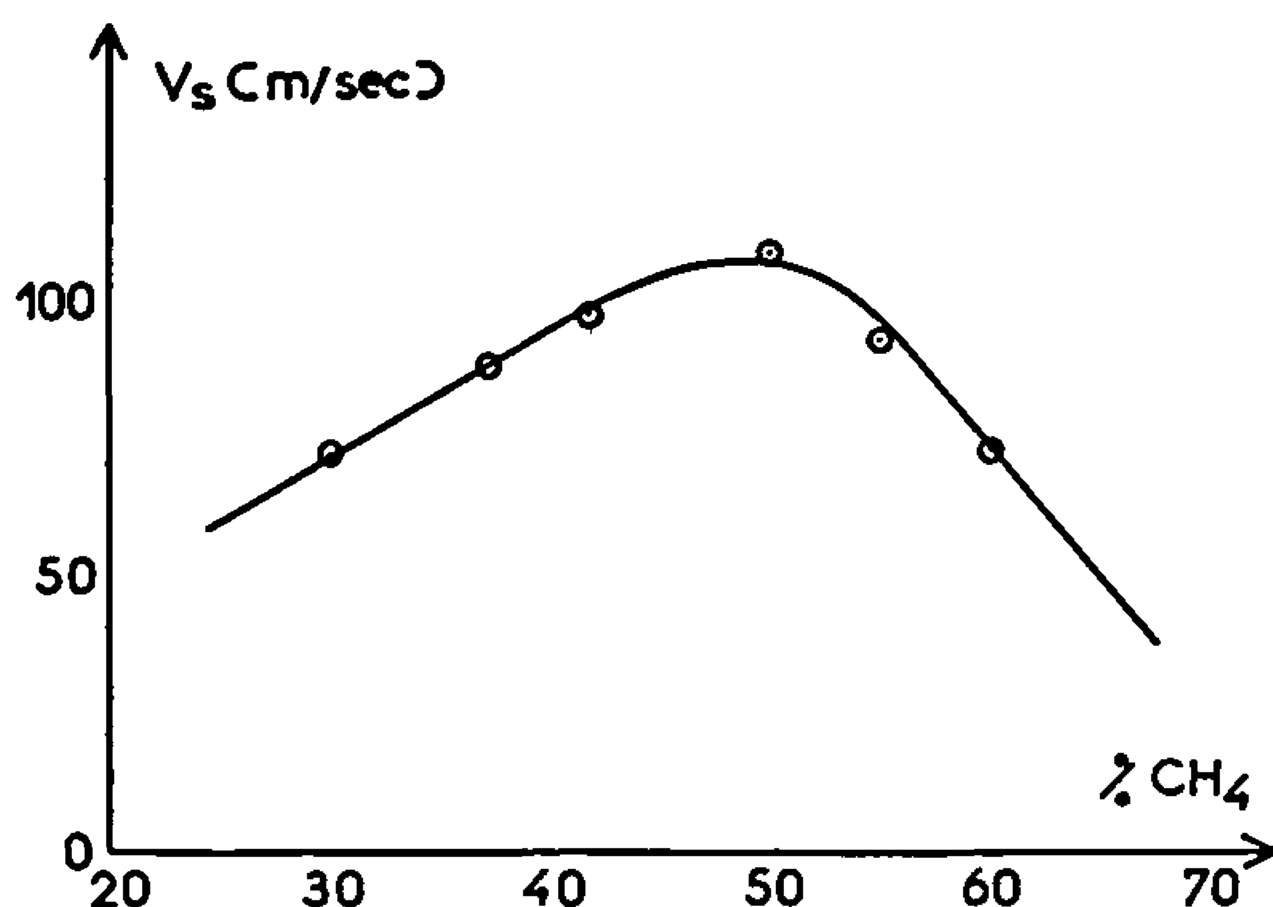
Dans l'ensemble les flammes étudiées ici sont plus lumineuses que les flammes du bioxyde de chlore pur. Sauf pour les mélanges pauvres en CH_4 (30 % CH_4), nous n'avons pas observé de réillumination des gaz brûlés. Pour ces mélanges pauvres, comme pour ClO_2 pur ([1]), l'emploi d'un obturateur à rideau limitant l'exposition à un tour du tambour est rendu nécessaire pour éviter la réimpression du film. Les valeurs de V_s sont élevées. La courbe 1 montre la variation de V_s en fonction de la composition pour une pression initiale P = 30 mm de mercure. Pour une dilution donnée le domaine de pression étudié est limité par les risques de destruction de la bombe, c'est pourquoi nous n'avons pas pu opérer au dessus de 50 mm de mercure.

Avec le même appareillage nous avons mesuré V_s pour un mélange O_2-CH_4 proche du stœchiométrique. Cette vitesse est comparée à celle du bioxyde de chlore pur et à celle du mélange 50 % ClO_2-50 % CH_4. Les dilutions choisies correspondent pratiquement au maximum de vitesse :

	P (mm Hg).	V_s (m/s).
50 % ClO_2-50 % CH_4	30	108,6
60 % O_2-40 % CH_4	80	35,7
ClO_2 pur	70	18,5

Bien que les pressions soient légèrement différentes on peut se rendre compte en première approximation que V_s du mélange 50 % ClO_2-50 % CH_4 est environ 3 fois celle du mélange 60 % O_2-40 % CH_4 et environ 6 fois celle du bioxyde de chlore pur. Le deuxième point important est que le maximum de V_s et aussi de vitesse normale de flamme ([2]) apparaît du côté

des mélanges plus riches en CH_4 que la stœchiométrie. Puisque le stœchiométrique correspond à environ 38 % de CH_4 le mélange donnant la vitesse maximale renferme une concentration en CH_4 égale à 1,35 fois celle contenue dans le stœchiométrique. Ce phénomène a déjà été remarqué dans l'étude des flammes H_2/air, CO/air [3] et $HClO_4/CH_4$ [4]. Dans ce dernier cas la quantité de méthane correspondant au maximum de vitesse est égale à 1,20 fois celle du stœchiométrique. Tenant compte du mécanisme proposé pour les mélanges pauvres CH_4/O_2 [5], Cumming et Hall [4] considèrent que la vitesse de déflagration du mélange $HClO_4/CH_4$ est déterminée uniquement par la cinétique de formation de l'aldéhyde formique à partir du méthane.



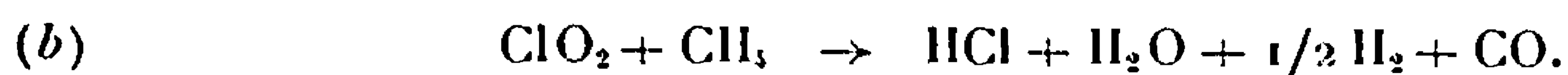
Mélanges ClO_2-CH_4. P = 30 mm de mercure.

Pour les mélanges pauvres ou stœchiométriques la réaction globale s'écrit



(a) $$ClO_2 + 5/8\,CH_4 \rightarrow HCl + 3/4\,H_2O + 5/8\,CO_2.$$

Pour les mélanges riches elle peut s'écrire :



(b) $$ClO_2 + CH_4 \rightarrow HCl + H_2O + 1/2\,H_2 + CO.$$

Le rapport théorique de la pression finale (après retour à la température ambiante) sur la pression initiale est :

$$\text{pour }(a):\ \frac{p_f}{p_i} = 1,46; \qquad \text{pour }(b):\ \frac{p_f}{p_i} = 1,75.$$

Après avoir remarqué qu'il n'y avait pas condensation de vapeur d'eau nous avons mesuré ce rapport en fonction de la dilution :

% CH_4...	30	37	42	50	55	60	80
$\frac{p_f}{p_i}$........	1,38	1,36	1,35	1,64	1,71	1,85	1,36

La comparaison entre les rapports expérimentaux et théoriques permet de penser que les réactions globales sont identiques ou similaires aux

réactions (*a*) et (*b*) considérées. La « chute » de p_f/p_i pour 80 % CH_4 indique que pour cette dilution tout le méthane ne serait pas utilisé par la réaction et qu'une partie agirait uniquement comme diluant. Ce résultat rejoindrait alors celui obtenu par G. S. Pearson ([6]) pour les mélanges $HClO_4$-CH_4. Dans ce dernier cas, CH_4 n'entre plus en réaction pour une dilution supérieure à 66,6 %.

Si l'on néglige la variation de la température de flamme en fonction de la pression la droite $\log V_s = f(\log P)$ conduit à un ordre de 2,4 pour le mélange 50 % ClO_2-50 % CH_4. En réalité l'ordre doit être légèrement inférieur.

Nous avons mesuré V_s pour des mélanges ternaires où le troisième composant est N_2 ou O_2.

		V_s (m/s).
P = 30 mm Hg.	30 % ClO_2-30 % O_2-40 % CH_4.....	66,3
	30 % ClO_2-30 % N_2-40 % CH_4.....	46,4

O_2 et N_2 ayant des constantes thermodynamiques voisines, la comparaison de ces deux résultats indique que O_2 ne se comporte pas uniquement comme diluant, mais réagit vraisemblablement avec les produits de la réaction ClO_2/CH_4.

Diamètres et pressions critiques d'extinction. — Les pressions critiques d'extinction (P_c) ont été mesurées pour différents diamètres de tube (d_c) par la méthode déjà utilisée pour ClO_2 pur ou dilué par les inertes [([1]), ([7])]. La flamme se propage dans un tube ouvert sur une réserve remplie d'azote à la même pression que le mélange combustible. Un diaphragme permet, lorsque la vitesse de déflagration n'est pas trop grande de supprimer les vibrations. Pour des mélanges très dilués (80 % CH_4 et 90 % CH_4) l'ordre de réaction obtenu à partir de la théorie thermique de Potter et Berlad ([8]), en négligeant la variation de la température, est $n = 1,64$ pour 90 % CH_4 et $n = 1,83$ pour 80 % CH_4. Pour les mélanges compris entre 20 et 70 % CH_4 les résultats sont moins reproductibles. Pour ces dilutions P_c et d_c varient peu en fonction de la concentration en CH_4 et sont sensiblement voisins de ceux du bioxyde de chlore pur. Pour les fortes dilutions ils sont nettement supérieurs :

		P_c (mm Hg).	
$d_c = 1,99$ mm.	50 % CH_4.....	13	
	80 % CH_4.....	82	(ClO_2 pur : $P_c = 25$ mm Hg)

Ces différents mélanges conduisent tous à un ordre global inférieur ou égal à 2. Nous avons également déterminé P_c pour les mélanges suivants : 10 % ClO_2-10 % CH_4-80 % N_2 et 10 % ClO_2-10 % CH_4-80 % Ar. Les valeurs sont nettement plus élevées (25 à 30 % de plus) que celles des mélanges 20 % ClO_2-80 % N_2 (ou Ar). L'ordre moyen est pour ces deux mélanges étudiés : $n = 1,77$.

Étude sur le bruleur. — Des brûleurs cylindriques en pyrex sont enfermés à l'intérieur d'une enceinte en acier inoxydable à paroi épaisse doublée d'une chemise en monel. Des fenêtres en quartz permettent la photographie des flammes stabilisées et différentes mesures optiques. Des passages étanches sont utilisés pour l'introduction d'une jauge de pression, d'un thermocouple très fin et des électrodes d'inflammation. La pression à l'intérieur de l'enceinte est maintenue en réglant le débit d'un gaz inerte (N_2) et à l'aide d'une pompe à grand débit protégée par des pièges. Les différents débits (CH_4-ClO_2-N_2) sont mesurés à l'aide de rotamètres.

ClO_2 pur présente un front de flamme rouge orangé. Si l'on introduit progressivement du méthane, le front de flamme devient mauve puis bleu pâle et enfin bleu foncé pour des mélanges très riches en CH_4. Le panache surmontant la flamme passe du jaune verdâtre (ClO_2 pur) au vert franc (mélanges riches en CH_4). Au maximum de vitesse le panache n'est pas visible et un « manteau » rose entoure le front de flamme. Des mesures sont en cours pour déterminer les caractéristiques de ces flammes complexes (structure, températures, vitesses normales de déflagration principalement).

Conclusions. — Les mélanges ClO_2-CH_4 ont une limite très riche d'inflammabilité (⁹). La concentration en CH_4 à la limite varie de 90 à 95 % pour des pressions partielles en ClO_2 de 2 à 25 mm de mercure. Cette limite laisse prévoir pour les mélanges riches en CH_4 une énergie d'activation faible. La vitesse spatiale beaucoup plus grande que celle des mélanges O_2-CH_4 ainsi que cette haute limite d'inflammabilité sont des preuves que le mode d'attaque de la molécule CH_4 est différent lorsqu'on remplace O_2 par ClO_2. Si l'on considère que les propriétés de transport varient peu d'un mélange à l'autre, il faudrait, pour conclure d'une manière certaine, comparer par exemple les vitesses fondamentales de deux mélanges O_2-CH_4 et ClO_2-CH_4 de mêmes températures maximales de flammes.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) P. Laffitte, J. Combourieu, I. Hajal, M. Ben Caid et R. Moreau, 11e *Symposium on Combustion*, Berkeley, 1966 (à paraître).

(2) R. C. Eschenbach et J. T. Agnew, *Combustion and flame*, 2, 1958, p. 273.

(3) B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, 1961, p. 382.

(4) G. A. Mc D. Cumming et A. R. Hall, R. P. E.-T. N. nº 222, Westcott, 1963.

(5) R. M. Fristrom et A. A. Westenberg, 8e *Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962, p. 438.

(6) G. S. Pearson, R. P. E.-T. R. nº 65/6, Westcott, 1965.

(7) R. Moreau, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1965.

(8) A. E. Potter et A. L. Berlad, N. A. C. A., Rep. 1264, 1956.

(9) M. Ben Caid, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1893.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie générale I, Faculté des Sciences d'Orléans,*
Orléans-La-Source, Loiret.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude en régime transitoire d'une électrode de charbon actif.* Note (*) de Mme Éliane Momot, MM. Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Denis Doniat et Eugène Levart, présentée par M. Georges Champetier.

La surface accessible aux ions, pour des électrodes de charbon actif, a été évaluée par des mesures de capacité de la double couche électrochimique. Cette surface est très différente de la surface totale de l'électrode déterminée par la méthode B. E. T. Par ailleurs, l'adsorption des ions OH^- sur ces charbons, en milieu KOH concentré, a été mise en évidence.

Beaucoup d'électrodes pour piles à combustible sont constituées d'un substrat catalytique en charbon actif ([1]). L'élucidation du mécanisme de fonctionnement de ces électrodes implique la connaissance de leurs caractéristiques essentielles parmi lesquelles l'aire de l'interface solide-liquide et la nature des phénomènes d'adsorption qui s'y produisent. En ce qui concerne l'évaluation de l'aire d'un solide divisé, la méthode classique B. E. T., par son principe même, conduit à la détermination de la surface totale du charbon, et non pas à la seule surface accessible aux ions ([2]). Des méthodes électrochimiques ont déjà été préconisées pour de telles mesures [([3]), ([4])] mais jamais une étude n'a encore été effectuée pour les électrodes de charbon actif. Dans ce travail, on s'est attaché à déterminer la capacité de double couche d'électrodes immergées dans des solutions de KOH 5 N à 25°C, dans lesquelles un barbotage d'un gaz inerte permet d'éliminer, dans un large domaine de potentiel, toute possibilité d'une réaction électrochimique. Ces électrodes sont constituées par le charbon actif en poudre auquel a été ajouté une très faible quantité d'un liant (5 ‰ de plexiglass) qui assure la cohésion de l'échantillon (*fig.* 1).

Une impulsion galvanostatique étant appliquée au système, on observe à l'oscilloscope, en fonction du temps, la variation de tension de l'électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Il a été montré ([5]) que la première partie de la courbe $V = f(t)$ ne peut être exploitée aisément compte tenu des effets de ligne de transmission qui existent dans les électrodes expansées. En revanche, pour des temps d'observation plus grands, il est facile de démontrer que, quelle que soit la géométrie de l'électrode, la fonction $V = f(t)$ est linéaire en l'absence d'une réaction faradique, la pente de la droite obtenue étant de la forme

$$\frac{dV}{dt} = \frac{i_0}{C_m}, \qquad (1)$$

où i_0 représente l'intensité du signal appliqué et C_m la capacité mesurée.

En admettant que l'aire de l'interface solide-liquide soit proportionnelle à la capacité mesurée, la détermination de cette aire nécessite la connaissance de la capacité spécifique de double couche du système. L'évaluation

de celle-ci est délicate dans le cas des charbons actifs mais on sait que sa valeur est vraisemblablement comprise, comme pour tous les matériaux, entre 10 et 60 μF/cm². Dans cette étude, il a été choisi une valeur de 40 μF/cm² déterminée sur un charbon de haute compacité.

Des essais ont été effectués sur des électrodes qui se caractérisaient par des surfaces frontales et des poids de charbon identiques, leur surface spécifique déterminée au B. E. T. étant, en revanche, variable. Les résultats suivant ont été obtenus :

Surface B. E. T.	Capacité mesurée par gramme. (F).	Surface accessible aux ions (m²).	Surface accessible surface totale (× 10⁻⁵).
1500.............	0,32	0,80	53
1400.............	0,28	0,71	51
1000.............	0,19	0,48	48

On constate que dans tous les cas la surface accessible aux ions ne représente qu'une très faible partie de la surface déterminée par mesure B. E. T. La majeure partie de la surface totale du charbon étant due aux pores ayant un diamètre inférieur à 50 Å, on peut donc supposer que ces microcanaux ne sont pas mouillés par l'électrolyte. Cette constatation confirme l'hypothèse avancée par Hillebrand ([6]) quant au caractère hydrophobe des microcanaux. D'autre part, on peut remarquer que la surface accessible aux ions est toujours proportionnelle à la surface totale B. E. T., il est donc vraisemblable que le nombre de microcanaux noyés augmente dans les mêmes proportions que le nombre total des canaux.

Par ailleurs, la connaissance de la structure de la double couche électrochimique est une donnée importante dans les études des réactions faradiques dont ces électrodes peuvent être le siège. En effet, lorsqu'une étape d'adsorption est impliquée dans une réaction d'électrode, la cinétique de cette étape est, en partie, déterminée par la concentration des espèces adsorbées provenant entre autres de l'électrolyte support. De plus, la connaissance des énergies d'adsorption caractéristiques de ces espèces adsorbées est une donnée indispensable. L'évaluation de la capacité de double couche de l'électrode pour différentes concentrations de l'électrolyte support permet la mise en évidence des éventuels effets d'adsorption des espèces constitutives du support. En effet, dans le cas de l'adsorption d'une espèce, il est toujours possible de définir un domaine de concentration de l'électrolyte pour lequel on observera une variation de la concentration de la phase adsorbée. Dans ces conditions, on peut donner ([7]) une relation entre la capacité de double couche mesurée C_m et le degré de recouvrement en l'espèce adsorbée θ :

$$C_m = C_0(1-\theta) + C'\theta. \qquad (2)$$

Dans cette expression, C_0 représente la capacité de double couche du système en l'absence totale d'adsorption et C' la capacité pour un recouvrement total. Des mesures effectuées avec des solutions de KOH de concentration variant de 0,1 à 10 N ont permis de tracer la courbe expérimentale $C_m = f(\gamma)$ (*fig.* 2).

Par extrapolation pour $\gamma \to 0$, on obtient la valeur de C_0. La détermination de C' et de θ nécessite la formulation d'une hypothèse quant à la

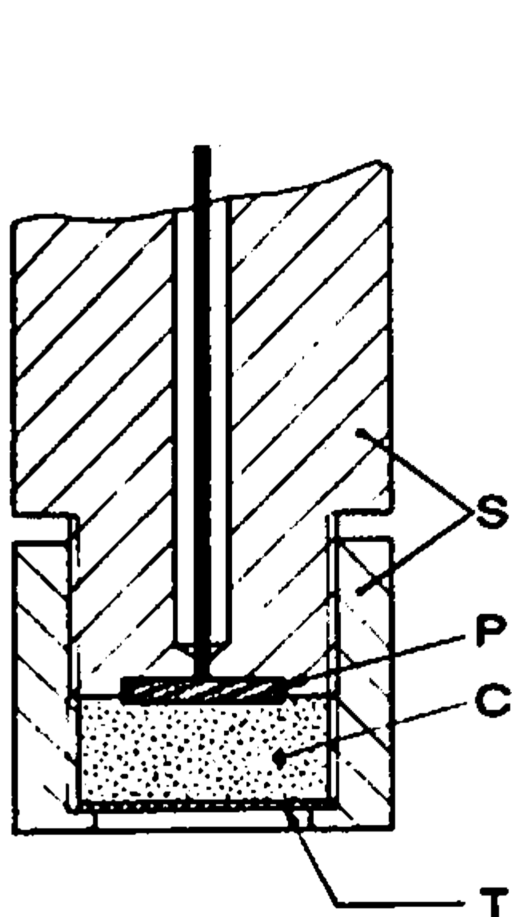


Fig. 1.

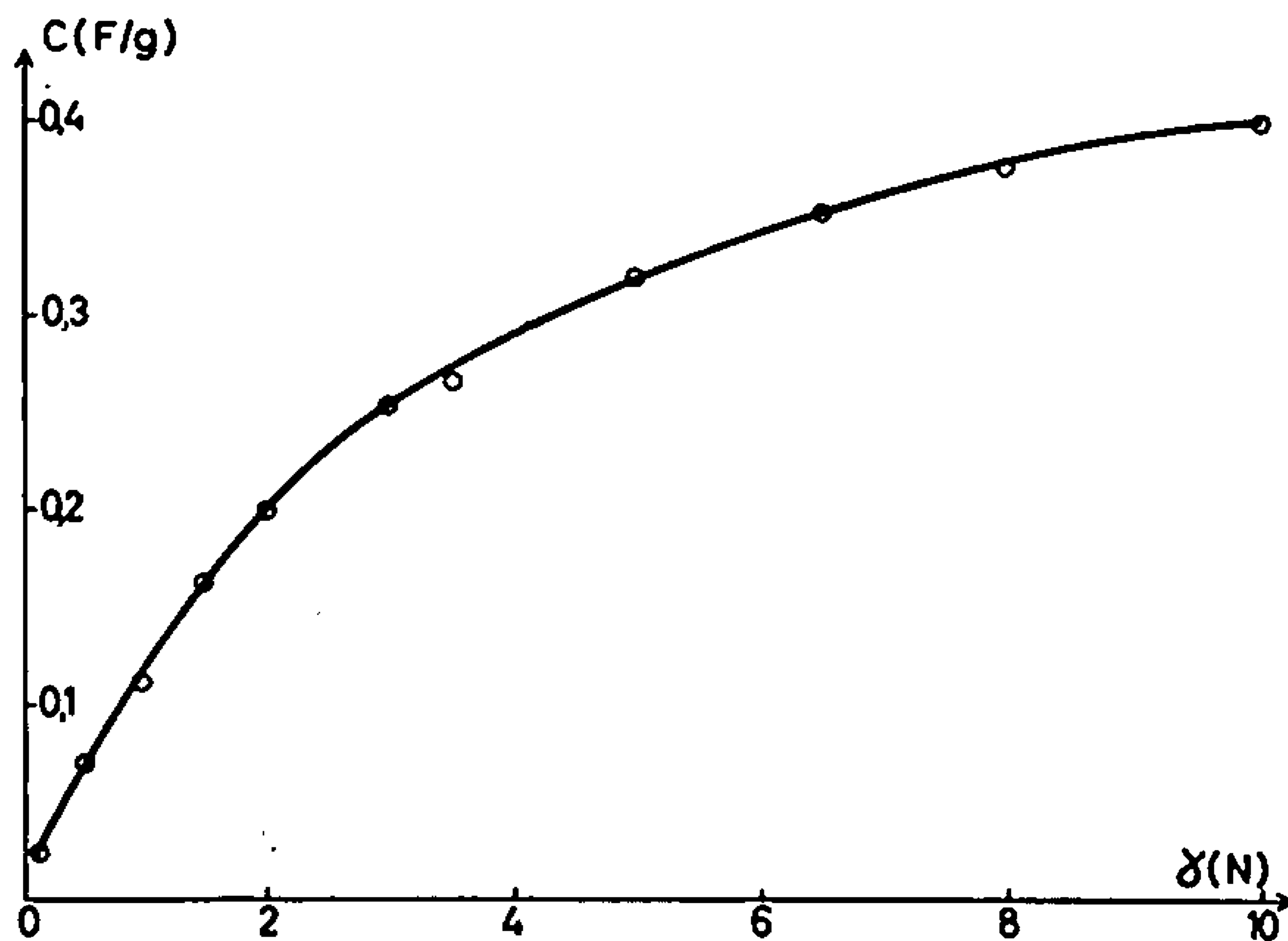


Fig. 2.

Fig. 1. — Montage de l'échantillon :
C, poudre de charbon; P, contact de platine; T, poreux de nylon;
S, support de téflon.

Fig. 2. — Variation de la capacité C_m
en fonction de la concentration γ de KOH à 25°C.

forme de l'isotherme d'adsorption. Ainsi, en supposant que l'isotherme est de la forme de Langmuir :

$$b\gamma = \frac{\theta}{1-\theta}, \tag{3}$$

on obtient, à l'aide des équations (2) et (3), la relation hypothétique $C_m = f(\gamma)$:

$$b\gamma = \frac{C_m - C_0}{C' - C_m}. \tag{4}$$

En confrontant alors point par point la courbe expérimentale avec la relation (4), on peut vérifier la validité des hypothèses proposées. A partir d'une valeur particulière de C_m et de la valeur correspondante de γ, on calcule la constante C' qui a été trouvée égale à 0,545 F/g.

Afin de déterminer l'identité de l'espèce adsorbée, des mesures analogues ont été faites avec des solutions de fluorure de potassium dans un très large domaine de concentration. Ces essais ont montré que la valeur des

capacités mesurées était indépendante des concentrations employées. Il en résulte que le phénomène observé se trouve être l'adsorption sélective des ions OH^-. Par ailleurs, si l'expérience montre que l'isotherme satisfait avec une bonne approximation à l'équation de Langmuir, on peut évaluer, à partir de la valeur de la constante *b*, l'énergie globale d'adsorption W puisque $W = -RT \ln b$. La valeur trouvée pour W est voisine de — 1650 cal/mol.

En définitive, on a montré que l'adoption d'une méthode de mesure de la capacité de la double couche électrochimique dans l'étude des électrodes en charbon actif permet de définir des caractéristiques indispensables pour l'étude ultérieure de l'électrode en fonctionnement. On peut, en effet, évaluer la surface accessible aux ions et montrer que, pour ce type de matériau, elle est considérablement différente de la surface totale du solide divisé. De plus, la mise en évidence de l'adsorption des ions OH^- en milieu basique concentré et la détermination de la chaleur d'adsorption correspondante constituent des données indispensables à des études telles que la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur ces charbons.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) M. Bonnemay, G. Bronoël, D. Doniat et E. Levart, Brevet français n° 1.433.558.

(2) M. Bonnemay, G. Bronoël, D. Doniat et E. Levart, *Advanced Energy Conversion*, 7, 1967, sous presse.

(3) S. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 165.

(4) M. Bonnemay, C. Bernard, G. Bronoël, D. Doniat, E. Levart, G. Peslerbe et A. A. Pilla, Chap. 1-7 dans *Les piles à combustibles*, Technip, Paris, 1965.

(5) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Ange d'Orsay, *Comptes rendus*, 158, 1964, p. 4256.

(6) L. J. Hillebrand et J. W. Lacksonen, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 245 et 249.

(7) A. N. Frumkin, *Z. Physik*, 35, 1926, p. 792.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nature des transformations phase désordonnée-phase* Fe_3Al *et phase* Fe_3Al-*phase* FeAl ([1]). Note (*) de MM. **Paul Morgand** et **Jean-Marie Gjurasevic**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux alliages, l'un à 23,9, l'autre à 28,6 at. % d'aluminium ont été recuits à différentes températures, trempés et examinés au microscope électronique. Le premier de ces alliages montre le passage par une zone biphasée composée de cristallites désordonnés cohérents avec des cristallites Fe_3Al.

Le second montre que la transformation ordre Fe_3Al-ordre Fe Al se fait de façon homogène.

Dans des Notes précédentes [([2]), ([3])], nous avons étudié la structure antiphase des alliages fer-aluminium. Nous n'avions cependant pu préciser si les alliages à 21,3 et 33 at. % d'aluminium qui se situent aux frontières du domaine DO_3 étaient monophasés ou biphasés après un refroidissement lent.

Cette Note est consacrée à l'étude du passage phase désordonnée-phase DO_3 et phase DO_3-phase B_2.

Deux alliages ont été envisagés contenant 23,9 et 28,6 at. % d'aluminium. Les échantillons de ces alliages ont d'abord été ordonnés par un refroidissement à 30° par heure. Ils ont ensuite été recuits 2 h à différentes températures avant d'être trempés, soit à l'huile, soit à l'eau. Dans tous les cas nous avons particulièrement pris garde que la température de recuit ne soit dépassée à aucun moment.

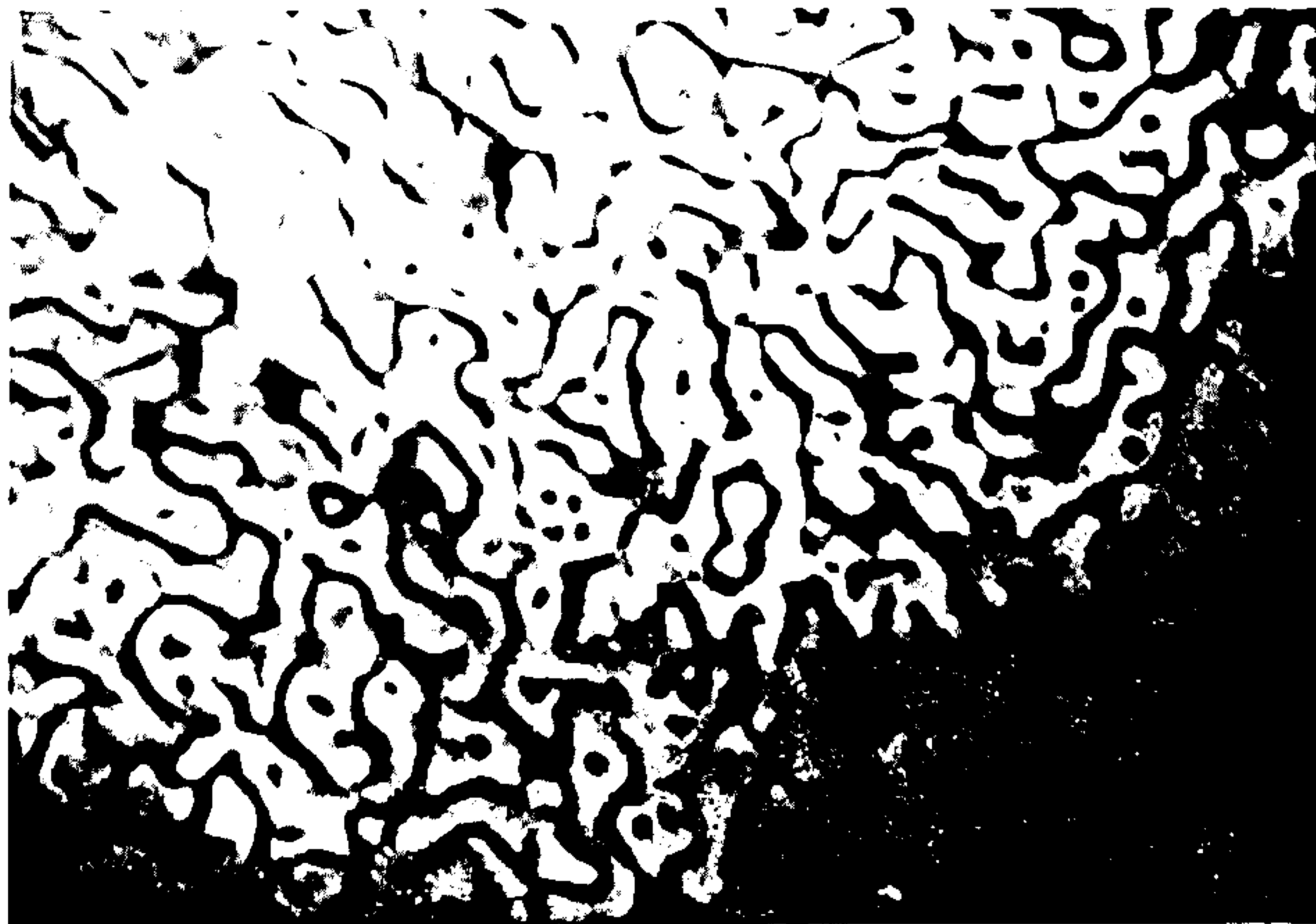
1. Alliage a 23,9 at. % d'aluminium. — Cet alliage refroidi à 30° par heure possède une structure antiphase thermique composée des deux types de domaines; les domaines $\pm$ 1/2 $\langle 111 \rangle$ sont beaucoup plus gros que les domaines $\langle 100 \rangle$ [*cf.* ([3]), micrographies 1 et 2].

Après un recuit de 2 h à 530° suivi d'une trempe à l'eau, la micrographie 1 nous montre l'aspect obtenu en fond noir sur 1/2 1/2 1/2. En fond noir sur une tache de surstructure 111 ou 100 cette plage a exactement même faciès. Par contre, un fond noir sur une tache fondamentale

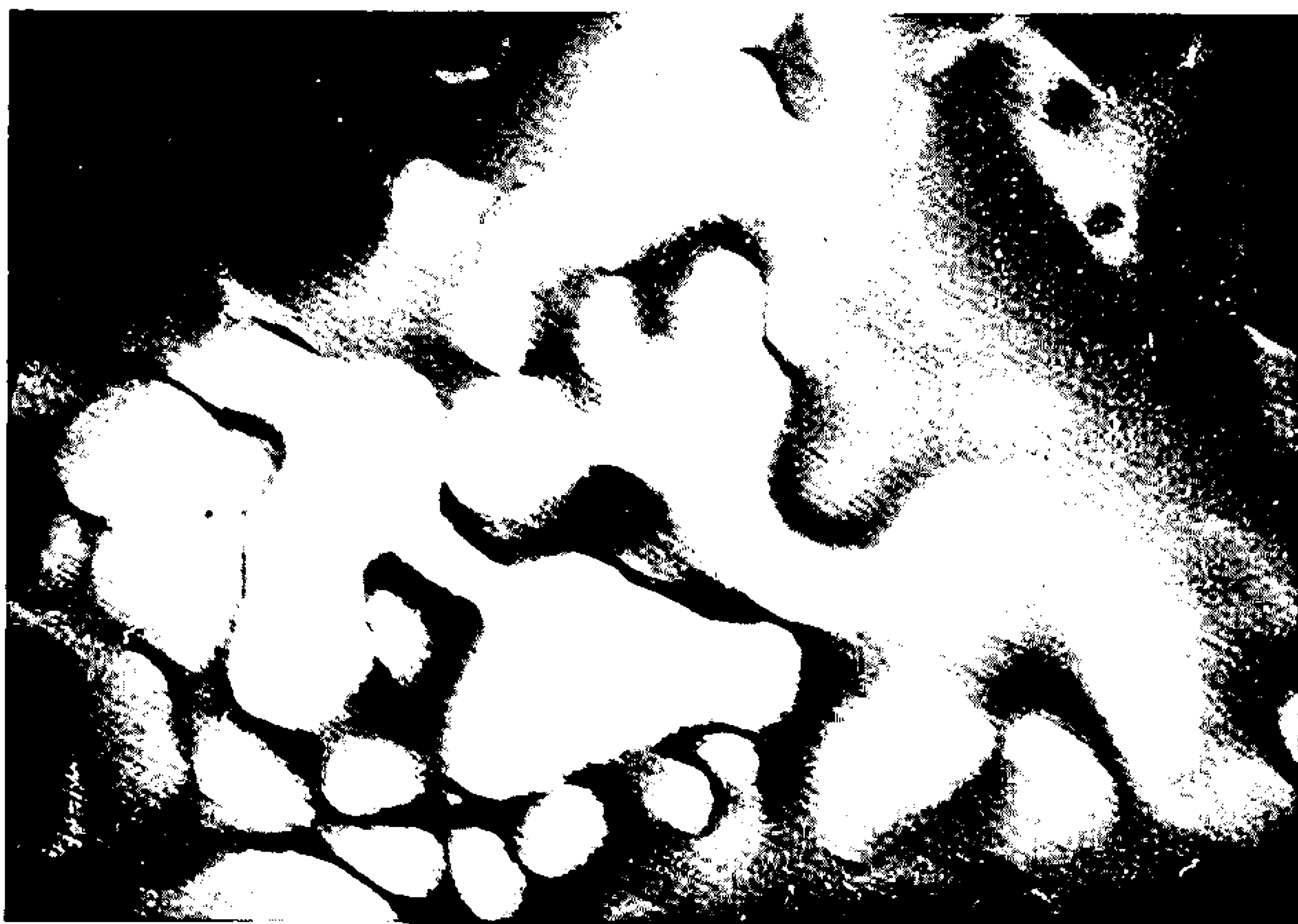
Explication de la Planche.

Micrographie 1. — Fer 23,9 at. % d'aluminium, recuit 2 h à 530°C. Trempe à l'eau. Fond noir sur une tache 1/2 1/2 1/2. (G × 32 000.)

Micrographie 2. — Fer 28,6 at. % d'aluminium, recuit 2 h à 530°C. Trempe à l'huile. Fond noir sur une tache 1/2 1/2 1/2. (G × 32 000.)



1



2

ne révèle aucune structure particulière. Il ne peut pas s'agir là d'une structure antiphase, en effet :

— L'aspect en est qualitativement très différent.

— Un fond noir sur RS_I ou RS_{II} révèle la même structure contrairement à ce qui a lieu sur le même alliage refroidi lentement.

— Le contraste d'une structure antiphase est très différent du contraste observé ici : dans le premier cas, en fond noir sur une tache en position de Bragg, les parois apparaissent sombres sur fond clair. Lorsqu'on s'éloigne de la position de Bragg, il y a inversion du contraste, les parois devenant claires sur le fond sombre [*cf.* (2), micrographie 2]. Ici les parties sombres le restent quel que soit l'écart à la position de Bragg.

Nous avons donc ici une structure biphasée composée de cristallites DO_3 cohérents avec des cristallites désordonnés. Ce résultat est conforme à ceux de Lutjering et Warlimont (4).

2. Alliage a 28,6 at. % d'aluminium. — Cet alliage refroidi lentement possède une structure antiphase thermique $\langle 100 \rangle$.

Après recuit et trempe, la structure antiphase thermique reste visible jusqu'à 529° dans le cas d'une trempe à l'eau et jusqu'à 530° dans le cas d'une trempe à l'huile (micrographie 2). L'intensité des taches de surstructure RS_{II} et le contraste des parois d'antiphase diminuent lorsque la température de recuit augmente. A température de trempe identique, l'intensité des taches RS_{II} et le contraste des parois est plus élevé après une trempe à l'huile qu'après une trempe à l'eau.

Au-dessus de 530°C, dans les deux cas, aucune structure antiphase n'est visible. Les taches de surstructure RS_{II} ont alors disparu dans le cas d'une trempe à l'eau, elles sont très faibles et diffuses après une trempe à l'huile.

Ces observations montrent que la transition DO_3-B_2 se fait par une transformation monophasée. La disparition progressive de l'ordre DO_3 diminue peu à peu le contraste des parois d'antiphase.

Nous confirmons ainsi les observations rapportées précédemment (3) et selon lesquelles les alliages à 30,5 et 31,7 at. % d'aluminium qui selon tous les diagrammes fer-aluminium devraient se trouver dans la zone biphasée DO_3-B_2 avaient en fait une structure DO_3 monophasée.

Des deux trempes utilisées, la trempe à l'eau est la plus efficace. La trempe à l'huile moins brutale autorise un rétablissement partiel de l'ordre ce qui peut entraîner les conséquences suivantes :

— si la température de trempe est supérieure à la température critique (530°C), la trempe à l'huile redonne une structure faiblement DO_3 à très petits domaines antiphases, d'où les taches RS_{II} faibles et diffuses;

— si la température de trempe est inférieure à la température critique, l'ordre DO_3 à l'intérieur des domaines est renforcé. Le contraste est donc meilleur qu'après une trempe à l'eau. La taille des domaines cependant n'a guère le temps d'évoluer.

En conclusion, nous pouvons dire que la transformation phase désordonnée-phase DO_3 se fait par une transformation biphasée classique. Le passage phase DO_3-phase B_2, par contre, a lieu en phase homogène. Ce résultat est conforme aux calculs de Rudman ([5]). Il est par contre en désaccord avec les récents diagrammes d'équilibre déterminés par rayons X [([6]), ([7]), ([8])]. Dans le cas présent, il ne nous semble pas que les rayons X puissent déterminer le mode de transformation qui a effectivement lieu : les courbes donnant la variation de l'ordre en fonction de la température ne montrent de discontinuité ni en deçà ni au-delà de Fe_3Al ([9]).

Nous pensons que les résultats dus aux rayons X ont été interprétés avec l'hypothèse arbitraire d'une transformation du premier ordre. Ils pourraient donc être revus à partir des informations de microscopie électronique donnant la vraie nature de la transformation et conduire à un meilleur diagramme fer-aluminium.

(*) Séance du 26 juin 1967.

([1]) Travail exécuté au Département de Métallurgie, Laboratoires du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

([2]) P. Morgand et J. M. Gjurasevic, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1492.
([3]) P. Morgand et J. M. Gjurasevic, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1577.
([4]) G. Lutjering et H. Warlimont, *Act. Met.*, 12, 1964, p. 1460.
([5]) P. S. Rudman, *Act. Met.*, 8, 1960, p. 321.
([6]) A. Taylor et R. M. Jones, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 1958, p. 16.
([7]) F. Lihl et H. Ebel, *Arch. Eisenhüttenrvesen*, 32, 1961, p. 483.
([8]) L. Rimlinger, A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148.
([9]) A. Lawley et R. W. Cahn, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 204.

(Département de Métallurgie, Centre d'Études Nucléaires,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des dihydrates de l'oxalate ferreux et leur déshydratation.* Note (*) de Mlle **Denise Vigouroux**, MM. **Claude Carel** et **Pierre Vallet**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons publié les premiers résultats d'analyses thermogravimétrique et cristallographique des oxalates ferreux dihydratés et anhydre. Nous avions signalé le passage possible par $FeCO_3$ lors de la décomposition dans le gaz carbonique.

A. Préparation des oxalates dihydratés $FeC_2O_4, 2H_2O$. — Comme il a déjà été signalé ([2]), les conditions de préparation sont déterminantes dans la structure et les propriétés de l'oxalate dihydraté d'un métal de transition. Un premier oxalate préparé par double décomposition en solution bouillante de l'oxalate d'ammonium et du sulfate ferreux en quantités stœchiométriques se présente tel qu'il a déjà été publié ([1]) sous une forme cristallographique simple, le spectre Debye et Scherrer possédant un nombre relativement faible d'anneaux de diffraction. Dans des conditions de préparations différentes ([2]), nous avons obtenu un oxalate apparemment de même composition mais de spectre de diffraction X sensiblement plus complexe. Il comporte, en plus des raies de diffraction déjà données ([1]) mais légèrement déplacées, un système de raies nouvelles en grand nombre. L'ensemble des raies mesurées en angströms, est donné dans le tableau I, où les raies de l'oxalate simple sont repérées par un astérisque. Les intensités I/I_0 des raies de diffraction ont été mesurées; elles diffèrent notablement des valeurs déjà données ([1]).

Tableau I.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).
37	4,24	30	2,34	44	1,61*
100	4,85*	85	2,25*	50	1,58*
100	4,63	36	2,21	33	1,54
15	4,26	23	2,18	55	1,51*
64	3,86*	72	2,12*	34	1,49*
76	3,58	92	2,01*	30	1,39*
33	3,29	80	1,94		1,17
30	3,16*	62	1,93		1,16
100	2,94	92	1,88*		1,14
26	2,88	29	1,84		1,12
20	2,76	90	1,82*		1,108
100	2,64	39	1,77		1,080
91	2,60*	29	1,72		1,074
21	2,48	27	1,69		1,046
30	2,39*	45	1,63		1,040

Ce second produit pourrait se composer, soit d'un mélange de deux variétés allotropiques de l'oxalate dihydraté, l'une d'elles ayant été définie [1], soit d'une solution solide de ces deux variétés comme le laisserait penser le déplacement des raies de diffraction de l'oxalate simple. Nous n'avons pas pu obtenir la nouvelle variété pure qui serait caractérisée par les raies de diffraction du tableau I (raies * exceptées). Il ne s'agit pas non plus de la présence de l'oxalate ferrique obtenu pur d'autre part et dont le spectre X est original.

Les spectres d'absorption infrarouge produits entre 670 et 4 000 cm^{-1} sont identiques pour les deux composés, seules quelques bandes très faibles apparaissent ou disparaissent d'un spectre à l'autre comme on peut le voir sur le tableau II. Ces valeurs diffèrent notablement de celles qui sont données dans la littérature [3].

TABLEAU II.

Position des maximums d'absorption infrarouge (en cm^{-1}).

FeC_2O_4, $2H_2O$ simple.		FeC_2O_4, $2H_2O$ complexe.	
723	m		
737	f	740	f
		770	f
820	F	823	F
950	f		
1 320	F	1 315	F
1 530	f		
1 640	TF	1 635	TF
1 905	f	1 900	f
		3 170	f
2 360	f	2 380	f
3 320	F	3 330	F

B. ANALYSE DILATOMÉTRIQUE. DÉSHYDRATATION. — L'enregistrement de la dilatation vraie de l'échantillon pulvérulent d'oxalate a été effectué à température linéairement croissante (100°/h et 10°/h) sous azote. La figure 1 donne les courbes obtenues dans la déshydratation d'un oxalate simple (courbe 1) et dans celle d'un oxalate complexe (courbe 2) à la vitesse de chauffage de 100°/h. Vers 230°C, se manifeste dans les deux cas un décrochement de la courbe, caractéristique d'une transformation du premier ordre. Lorsque la vitesse de chauffage est de 10°/h, la transformation se produit vers la fin de la déshydration et est difficilement mise en évidence.

Les spectres de diffraction X d'échantillons trempés avant et après cette transformation sont identiques. Les distances interréticulaires correspondant à un spectre type sont données dans le tableau III. Le spectre obtenu est distinct de celui qui a été déjà publié [1] pour l'oxalate anhydre.

La production de l'oxalate anhydre dans le dilatomètre (poudre tassée dans nn tube étroit et fermé à une extrémité) place l'échantillon en atmosphère confinée, sauf à la surface de la poudre. Nous pensons que la variété anhydre α, obtenue lors d'une déshydratation en nacelle ouverte ([1]), est la variété normale de fin de déshydratation et que la nouvelle variété β, identifiée par dilatométrie, est obtenue sous forte tension de vapeur d'eau

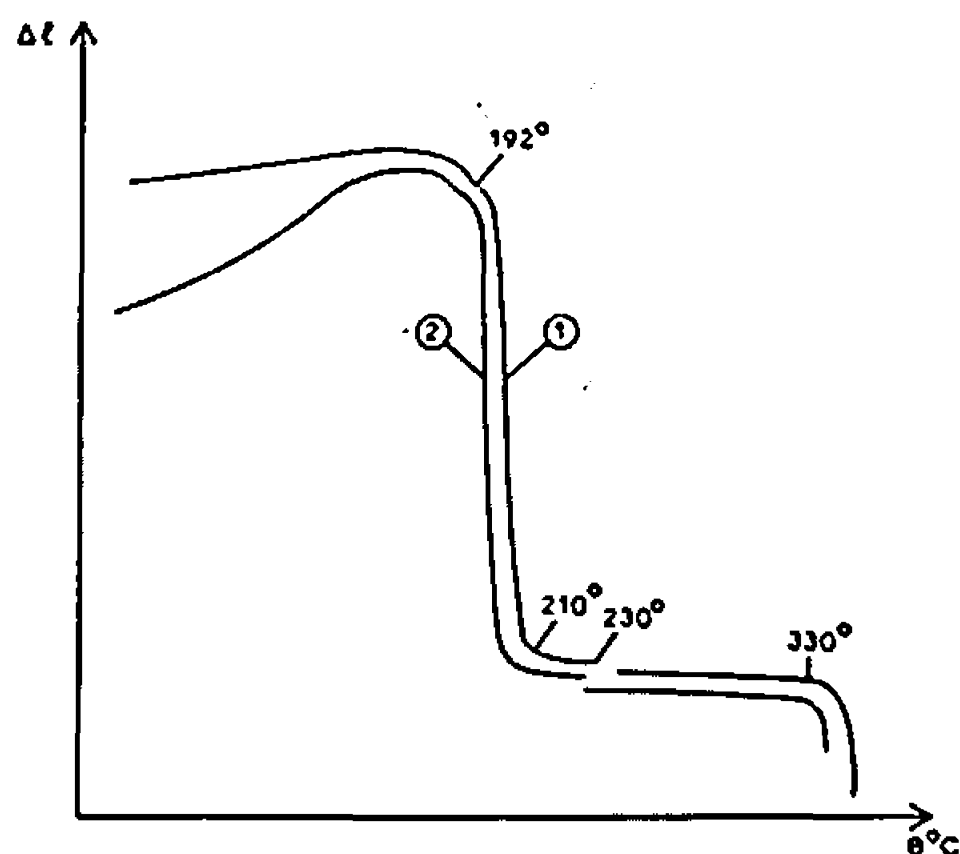


Fig. 1.

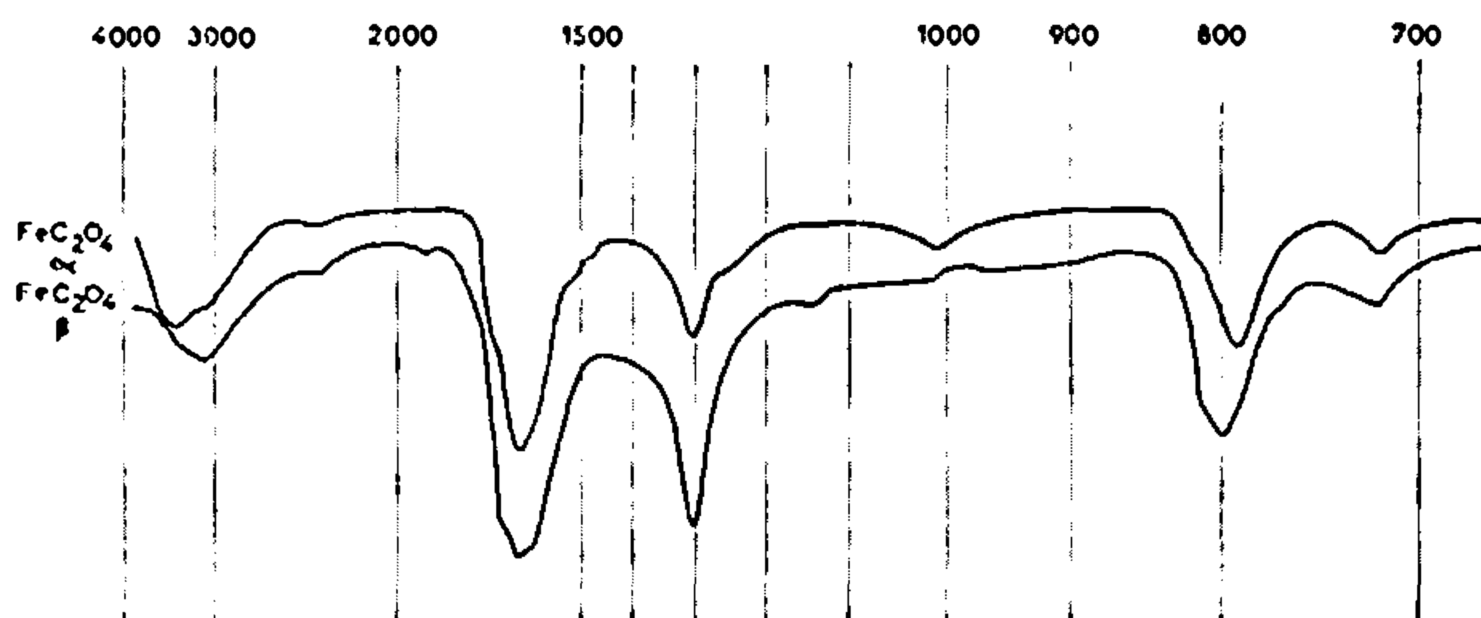


Fig. 2.

ou de gaz carbonique issus de la décomposition. Le décrochement observé correspondrait alors, lorsque la température s'élève, à la transformation $\alpha \to \beta$, d'une petite quantité de phase α formée à la surface de la poudre [([4]), ([5])].

Les spectres d'absorption infrarouge des produits anhydres isolés avant et après décrochement sont représentés sur la figure 2. Ils diffèrent peu l'un de l'autre. On peut noter toutefois un léger déplacement de la bande à 800 cm^{-1} et la variation du rapport des intensités des raies à 1300 et 1650 cm^{-1}. En outre, la bande à 1650 cm^{-1} présente une structure complexe en phase β.

L'analyse thermique différentielle et les mesures d'effusion ([6]) ont mis en évidence une anomalie en phase anhydre vers 290°C. Les auteurs l'ont attribuée à une polymérisation (pic endothermique).

TABLEAU III.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,71	33	2,63	60	1,79	32
5,17	89	2,40	93	1,75	11
4,76	18	2,34	73	1,71	12
4,34	33	2,21	38	1,62	22
3,93	97	2,11	30	1,59	12
3,63	100	2,01	17	1,51	11
3,42	15	1,93	30	1,256	ε
3,07	22	1,88	15	1,210	ε
2,83	42	1,83	39	1,077	ε

Nous poursuivons cette étude.

N. B. — Un point singulier observable vers 190°C sur tous les dilatogrammes correspond vraisemblablement à la fusion d'une petite quantité d'acide oxalique anhydre en excès dans l'oxalate.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(¹) D. VIGOUROUX, J. P. AUFFREDIC, C. CAREL et P. VALLET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 177.

(²) J. P. LAGIER et H. PEZERAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 496.

(³) F. DOUVILLE, C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 697.

(⁴) N. GÉRARD, G. WATELLE-MARION et A. THRIERR-SOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, nº 5, p. 1788.

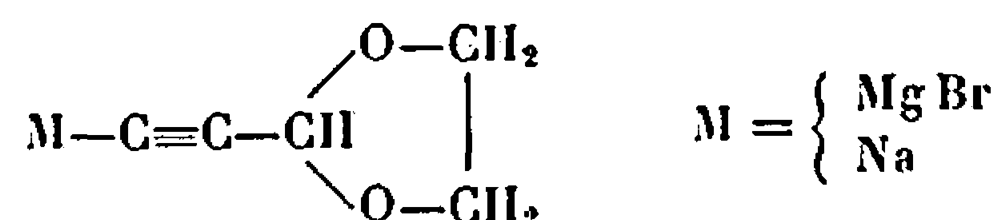
(⁵) N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2363.

(⁶) K. B. ZABORENKO, SHU-CH'UN KUNG, L. L. MELIKOV et V. A. PORTYANOI, *Radiokhimiya*, 6, (6), 1964, p. 749.

(Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acétals α, β acétyléniques fonctionnels.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Gérard Giusti**, présentée par M. Henri Normant.

Les (alcynes-1) yl-2 dioxolane-1.3 ainsi que les (alcynes-1 ol-3) yl-2 dioxolane-1.3 peuvent être préparés par synthèse organométallique à partir de dérivés organosodique et organomagnésien d'acétal α, β acétylénique



L'intérêt des composés H—[CO] ([1]) —C≡C—A, où A = R, R_1CHOH, $(R_2)_2$COH réside dans le fait que, par simple hydrolyse, ils peuvent donner l'aldéhyde α, β acétylénique polyfonctionnel correspondant. On utilise en effet deux méthodes pour la préparation des aldéhydes α, β acétyléniques :

1° Traitement d'un organométallique par un ester ([2]);

2° Double déshydrohalogénation de l'acétal α, β dihalogéné correspondant ([3]).

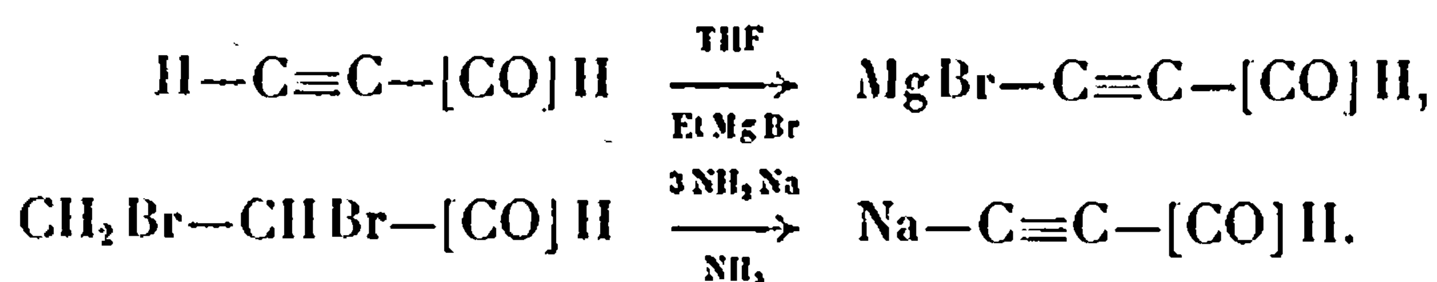
Ces deux synthèses sont difficilement utilisables pour la préparation d'aldéhydes α, β acétyléniques γ alcools.

Pour accéder à de telles structures, certains auteurs ont eu recours à des composés organométalliques dérivant d'acétals α, β acétyléniques.

Ainsi, Grard ([4]), puis Heilbron ([5]), ont condensé dans l'éther quelques dérivés carbonylés sur le magnésien de l'acétal de l'aldéhyde propargylique BrMg—C≡C—CH$(OEt)_2$. Cependant, ces deux méthodes ont donné, soit de mauvais rendements, soit des composés non parfaitement définis.

Plus récemment, Raunio et Schroeder ([6]) ont condensé la cyclohexanone sur le diéthoxy-1.1 propyne dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium. Toutefois, ils n'ont pu obtenir la structure acétylénique instable qu'ils ont dû hydrogéner pour isoler le produit de condensation saturé.

En opérant au sein de solvants plus basiques que l'éther tels que le tétrahydrofuranne ou l'ammoniac liquide, nous avons pu préparer des composés organométalliques stables :



Ces dérivés présentent les réactions normales des organométalliques. Ils se condensent avec de bons rendements sur les sulfates d'alcoyles, ainsi que sur un certain nombre de dérivés carbonylés. Nous avons ainsi obtenu les composés H—[CO]—C≡C—R.

Réactifs.	R.	É (°C/mm Hg).	n/t.	D.N.2,4 P.H. F(°C).	Rdt (%).
H_2O..........	H	$39/_{11}$	$1,441/_{22}$	122	70
HCHO........	$-CH_2OH$	$92/_{0,03}$	$1,4847/_{20,5}$	120	70
CH_3CHO......	$-CH(OH)-CH_3$	$88/_{0,01}$	$1,4784/_{20}$	98	67
CH_3COCH_3....	$C(OH)(CH_3)_2$	$90\text{-}91/_{0,03}$	$1,4705/_{23}$	127	56,5
$SO_4(CH_3)_2$.....	$-CH_3$	$66/_{15}$	$1,4586/_{23}$	140	64
$SO_4(C_2H_5)_2$.....	$-C_2H_5$	$68/_9$	$1,459/_{17}$	91	70

Remarques. — Les rendements indiqués sont ceux des condensations de l'organosodique effectuées dans l'ammoniac liquide, sauf dans le cas du formaldéhyde où l'on opère dans le tétrahydrofuranne avec le dérivé organomagnésien.

L identification des produits a été faite par microanalyse, spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

Les résultats peu satisfaisants observés dans l éther peuvent s'interpréter par une instabilité du composé organomagnésien dans ce milieu. En effet, Grard lui-même a noté des réactions intermoléculaires entre les différents composés organomagnésiens qui peuvent se trouver dans le milieu par une réaction du type :

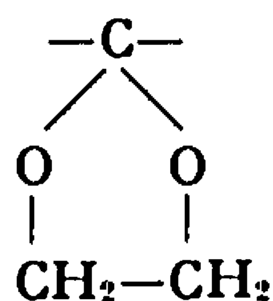


$$H-C\equiv C-CH(OEt)_2 \xrightarrow{2\,RMgX} MgX-C\equiv C-CHROEt.$$

Les condensations avec les sulfates de méthyle et d'éthyle que nous avons effectuées, mettent en évidence la formation d'un dérivé organométallique véritable qui peut être utilisé en synthèse.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) Le symbole [CO] représente le groupement



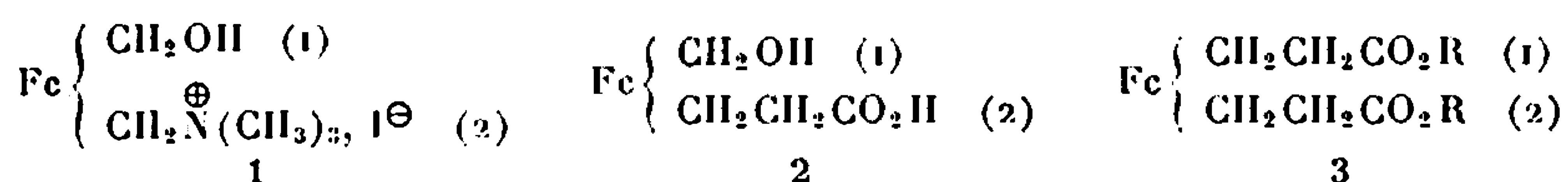
(2) LUNT et SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3361.
(3) BLAISE, *Bull. Soc. chim. Fr.;* (3), 31, 1904, p. 483.
(4) GRARD, *Ann. Chim.*, 13, 1930, p. 336.
(5) I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES et H. P. KOCH, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 735.
(6) E. K. RAUNIO et H. A. SCHROEDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 22, 1957, p. 570.

(Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés disubstitués* 1.2 *et dérivés hétéropontés du ferrocène*. Note (*) de MM. **Claude Moise** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de l'acide ferrocénylidène-1.2 bis propionique. La cyclisation progressive de cet acide conduit aux deux cétones 6 et 7 réductibles respectivement en un mélange d'alcools 8 + 9 et 10 + 11. On signale en outre la « non équivalence magnétique » des protons géminés du ferrocène diméthylol-1.2 et du benzène diméthylol-1.2 chrome tricarbonyle.

Pour tenter une voie d'accès à l'acide alcool 2 nous avons opposé l'iodométhylate 1, signalé dans une Note précédente ([1]), au malonate d'éthyle sodé. Au lieu d'atteindre la structure attendue, on isole, après traitement convenable, l'acide ferrocénylydène-1.2 bis propionique (3, R = H) ($C_{16}H_{18}O_4Fe$), F 186°C [diester éthylique ($C_{20}H_{26}O_4Fe$), F 50°C, 3 (R = C_2H_5)].



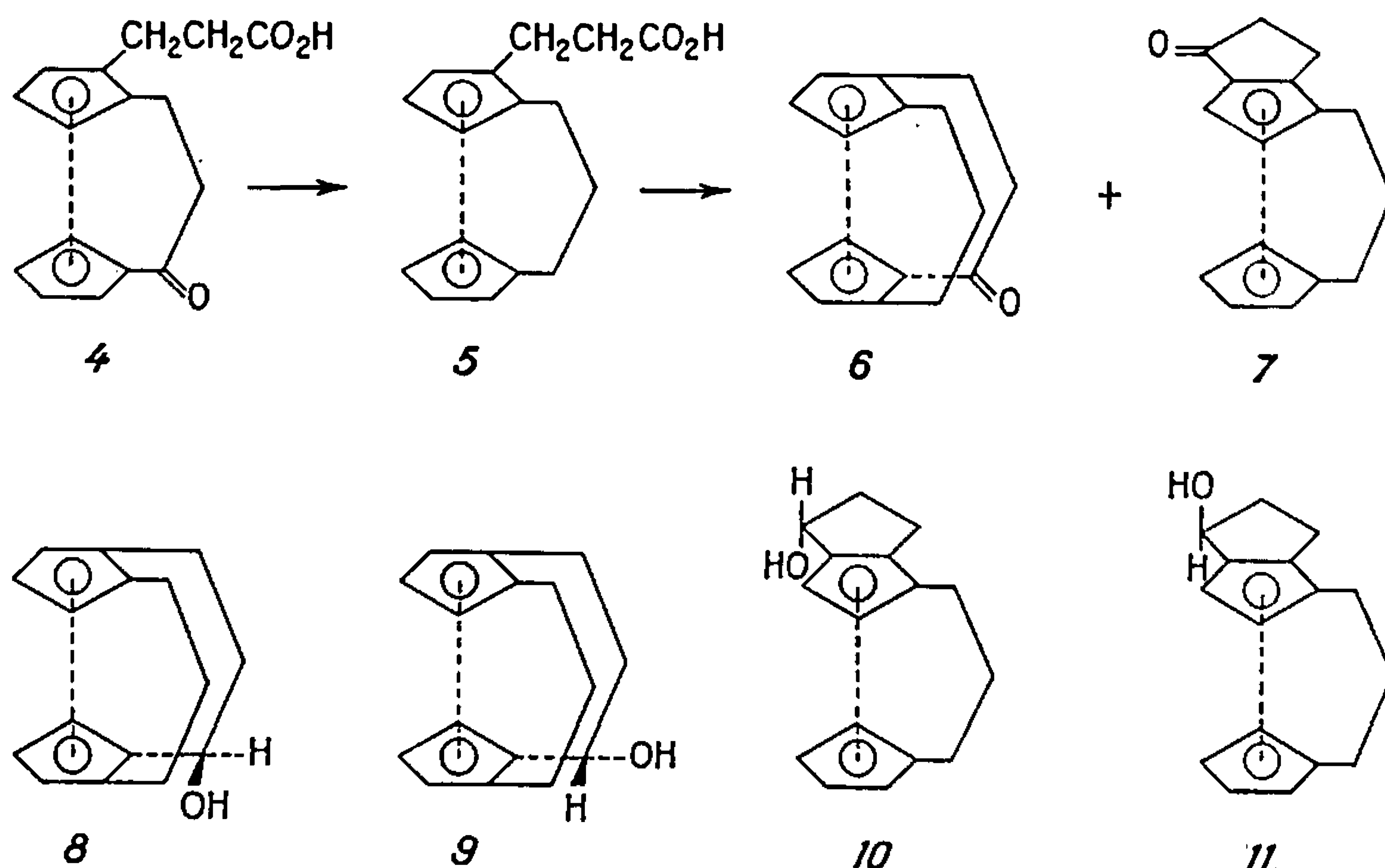
La singularité de la transformation 1 → 3 nous a conduits à rechercher le comportement de l'hydroxyméthyl ferrocène lui-même dans des conditions analogues. Cet alcool, opposé au malonate d'éthyle sodé, donne une réaction semblable et l'on isole l'acide β-ferrocénylpropionique ($FcCH_2CH_2CO_2H$), F 118°C déjà préparé par Hauser et Lindsay ([5]). Une telle transformation ne semble avoir été signalée jusqu'à présent que dans quelques cas ([2]). Bien que son mécanisme ne puisse être actuellement précisé, elle traduit certainement la stabilité remarquable du carbocation $FcCH_2^{\oplus}$, qui a été souvent signalée.

Une cyclisation sélective du diacide 3 (R = H) par l'anhydride trifluoroacétique conduit à l'acide cétone hétéroponté 4 : acide β-[α'-cétotriméthylène-1'.2] ferrocénylpropionique ($C_{16}H_{16}O_3Fe$), F 155°C. Cet acide est réduit selon Clemmensen en acide β-[triméthylène-2.1'] ferrocénylpropionique 5 ($C_{16}H_{18}O_2Fe$), F 100°C.

La cyclisation du deuxième greffon donne un mélange des cétones 6, $F_{déc}$ 220°C et 7, F 136°C, déjà signalées ([3]), dans la proportion relative 6/7 = 56/20.

La réduction de la cétone 6 conduit à un mélange de deux alcools : F 252 et 230°C (respectivement 3/1). Ces deux alcools correspondent aux deux triméthylène-1.1' (α-hydroxytriméthylène-2.2') ferrocènes ($C_{16}H_{18}OFe$), 8 et 9 (ν_{OH} = 3 626 cm^{-1} dans les deux cas).

Leurs acétates ($C_{18}H_{20}O_2Fe$) fondent respectivement à 100 et 162°C. L'identification des deux alcools par analyse critique de leurs caractéristiques distinctives est en cours d'étude.



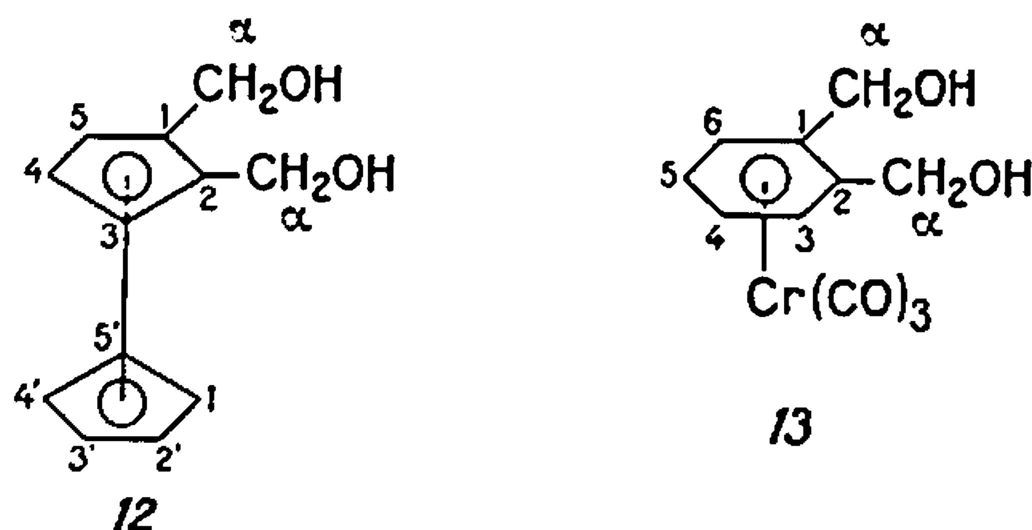
La réduction de la cétone 7 par $LiAlH_4$ conduit par contre à un seul alcool F 76-78°C. Compte tenu de la stéréospécificité observée dans des cas analogues au cours de la réduction par les hydrures complexes, cet alcool doit correspondre à la configuration 10 : triméthylène-1.1′ (α-hydroxytriméthylène-3.2) ferrocène (*endo*) ($C_{16}H_{18}OFe$). Cette structure est confirmée par la position de la bande ν_{OH} qui apparaît dans la zone caractéristique des groupes OH liés au fer ($\nu_{OH} = 3\,560\ cm^{-1}$). L'acétate de l'alcool 10 ($C_{18}H_{20}O_2Fe$), F 132°C, soumis à la solvolyse par le mélange acétone-eau permet d'accéder à l'alcool stéréoisomère 11 : triméthylène-1.1′ (α-hydroxytriméthylène-3.2) ferrocène (*exo*) ($C_{16}H_{18}OFe$), F 128°C ($\nu_{OH} = 3\,625\ cm^{-1}$).

Analyse R. M. N. de quelques dérivés disubstitués 1.2. — Au cours d'une étude systématique des dérivés disubstitués 1.2 signalés précédemment [1] nous avons constaté un cas intéressant de « non équivalence » des protons méthyléniques pour le ferrocène diméthylol-1.2, 12. Le spectre R. M. N. de ce composé (en milieu pyridine deutériée) révèle quatre groupes de signaux qui apparaissent respectivement à $|\delta|\ 10^{-6}$ (TMS) [6] :

$$5,22\ (OH);\quad 4,99 + 4,77 + 4,67 + 4,47\ (H_\alpha);$$
$$4,35 + 4,31\ (H_3 + H_5);\quad 4,13 + 4,07\ (H' + H_4).$$

Le quartet centré sur $\delta = 4,72$ traduit la non-équivalence magnétique des protons α. Ce résultat est en accord avec certaines données signalées récemment par Smith pour des molécules voisines [4]. Ce quartet est

nettement moins différencié dans le deutériochloroforme où l'on observe un enchevêtrement des signaux. Pour confirmer l'attribution proposée, nous avons synthétisé la molécule modèle 13 qui présente une dissymétrie latérale analogue. Le benzène diméthylol-1.2 chrome tricarbonyle 13 ($C_{11}H_{10}O_5Cr$), F 140°C, est obtenu facilement par condensation de $Cr(CO)_6$



sur le dérivé benzénique correspondant. Le quartet attendu apparaît alors particulièrement net dans le deutériochloroforme ([6]) : signaux à $|\delta| = 4,78 + 4,55 + 4,38 + 4,15$. Dans ce dernier cas on note en outre un massif complexe centré sur $\delta = 5,52$ et caractéristique des protons cycliques.

L'analyse des deux quartets caractéristiques donne :

	J_{AB} (protons α).	Intensité relative des signaux.
Dérivé 12	13,2 c/s	0,17
» 13	13,8 »	0,37

Les valeurs trouvées pour J_{AB} sont bien caractéristiques d'un couplage entre deux protons géminés et le rapport d'intensité des signaux est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons vérifié que ce couplage disparaît normalement pour le benzène diméthylol-1.2 qui ne présente plus la dissymétrie métallocénique.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

([1]) J. Tirouflet et C. Moise, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1890.
([2]) R. Fosse, *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 196 et 1290.
([3]) K. L. Rinehart Jr, D. E. Bublitz et D. H. Gustafson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 970.
([4]) P. Smith, J. J. Mc Leskey et D. W. Slocum, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4356.
([5]) R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1246.
([6]) Spectromètre « VARIAN », 60 MHz.

(*Laboratoire de Chimie organique générale, Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le caractère réfractaire des solides.*

Note (*) de M. **Jean Elston**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons établi antérieurement la relation (1) entre la température de fusion T_f des solides homoatomiques et leur énergie de cohésion E_c respective ([1]) :

$$-E_c = \Delta_s H_0 = T_f \Delta_s S'_0, \tag{1}$$

où $\Delta_s H_0$ est l'enthalpie de sublimation à 0°K et $\Delta_s S'_0$ un coefficient de fusibilité ayant les dimensions d'une entropie. Le tableau I montre, pour des solides possédant des énergies de cohésion voisines, l'influence de $\Delta_s S'_0$ sur les températures de fusion respectives.

TABLEAU I.

	Éléments.			
	Ga.	Mn.	Ce.	Cr.
E_c (kcal/at)	64,2	68,7	110	94,5
T_f (°C)	29,8	1250	804	1875
$\Delta_s S'_0$ (kcal/at et °K)	212	45	102	44

Comme $\Delta_s S'_0$ est de la forme $-\log P_{tr} + A$, où A, groupe des termes, généralement négligeables en première approximation, par rapport à $\Delta_s S'_0$, et où P_{tr} est la tension de vapeur (en atm.) au point triple [(1), (2)], on arrive à la conclusion qu'un solide est d'autant plus réfractaire, pour une valeur donnée de l'énergie de cohésion, qu'il est plus volatil au point triple.

Dans quelle mesure les considérations précédentes sont-elles transposables aux composés MX ? Si le solide peut être considéré comme une macromolécule à trois dimensions, il paraît légitime de prendre comme valeur de E_c l'énergie de liaison E_L qu'on calculera par rapport aux atomes constituants parfaitement isolés les uns des autres, c'est-à-dire selon l'équation



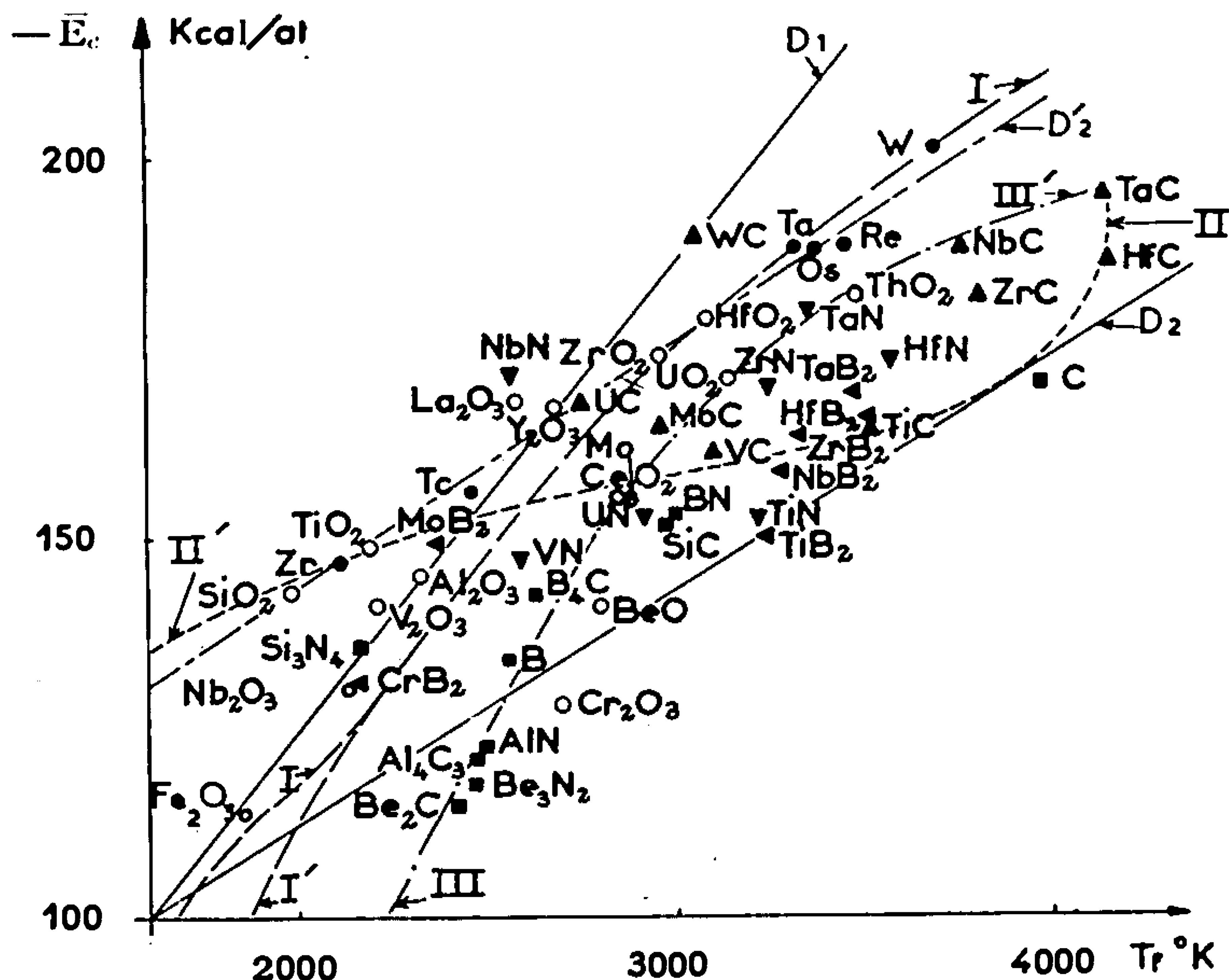
$$MX \rightleftharpoons M + X, \quad \Delta H_F \text{ (enthalpie de formation)}. \tag{2}$$

On a alors

$$E_c = E_L = \Delta H_F - (\Delta_s H_M + \Delta_s H_X), \tag{3}$$

où $\Delta_s H_M$ est l'enthalpie de sublimation du solide M et $\Delta_s H_X$ celle du solide X ([3]).

En principe, les trois fonctions ΔH_F, $\Delta_s H_M$ et $\Delta_s H_X$ doivent être prises à 0°K. L'énergie E_L est ainsi calculée par molécule MX. Si nous divisons cette valeur par le nombre d'atomes constituant la molécule, on obtient une énergie moyenne $\overline{E}_c$ par atome, comparable alors directement aux résultats obtenus avec les solides homoatomiques. Nous avons utilisé ici les valeurs ΔH_F standard, ce qui entraîne une erreur de l'ordre de 1,5 kcal/at ([4]). De plus, dans le cas des oxydes et des nitrures, par exemple, $\Delta_s H_X$ doit être remplacé par l'énergie de dissociation $1/2\, D_{X_2}$.



Éléments de transition (●); oxydes (○); carbures (▲); nitrures (▼); borures (◄); composés légers covalents (■).

Sur le diagramme représentant $-\overline{E}_c$ par atome en fonction de T_f, les points représentatifs des composés réfractaires se répartissent apparemment de façon cohérente avec les solides homoatomiques. Il est intéressant de remarquer que les principaux réfractaires se placent dans l'angle aigu formé par les deux droites D_1 et D_2 définies précédemment ([1]). Dans l'angle opposé se trouve, au contraire, les solides homoatomiques les plus fusibles ([1]). Les droites D_1 et D_2 se coupent en un point de coordonnées : $-\overline{E}_c = 100$ kcal/at et $T_f = 1613$°K. La figure donne la partie haute température du diagramme précisément limité par ce point caractéristique. Sur la droite D_1, en plus des solides homoatomiques de structure électronique s^1 et $d^n s^1$, on trouve les oxydes de formules M_2O_3 (sauf Cr_2O_3 qui est très volatil) accompagnés de quelques autres réfractaires tels que Si_3N_4, MoB_2 et WC.

A proximité de la droite D_2 caractéristique des éléments des groupes III et IV (bore et carbone dans le domaine haute température), se placent : d'une part, plusieurs composés d'insertion des métaux de transition comme TiB_2, TiN, ZrB_2, TiC, HfB_2, d'autre part, les composés réfractaires formés d'éléments légers à caractère covalent tels que SiC, BN, BeO [3]. Les autres composés de cette catégorie (B_4C, AlN, Al_4C_3, Be_3N_2, Be_2C et ZnO) se disposent bien sur la courbe III déjà déterminée dans la Note [1] entre Mo et Cr. Cette courbe sur laquelle on trouve aussi CeO_2 paraît se prolonger régulièrement suivant III′ par UO_2 et ThO_2 ainsi que MoC TaN, NbC et TaC. Les oxydes ZrO_2 et HfO_2 se placent exactement sur la courbe I ($d^n s^2$), tandis qu'on trouve SiO_2, TiO_2, CeO_2 sur la courbe II′ qui passe par le zirconium et MoB_2. On n'explique pas actuellement les raisons déterminant cette répartition des points représentatifs des composés par rapport aux solides homoatomiques [1]. Cependant, il est curieux de constater certains regroupements. Ainsi, les points correspondant à SiO_2, TiO_2, ZrO_2 et HfO_2 sont parfaitement alignés sur une droite sensiblement parallèle à D_2. Sur cette droite D'_2 caractéristique d'une deuxième série de ces composés covalents, on trouve aussi Y_2O_3 et UC à côté des métaux : Ce, U, Zr, Tc, Nb, Ta, Os, Re et W qui pourraient posséder aussi un certain caractère covalent.

L'énergie des liaisons des solides correspondant à D'_2 est, en quelque sorte, moins efficacement utilisée que dans le cas de D_2 : en effet, pour une même température de fusion, la différence ΔE_c entre les deux parallèles est de l'ordre de 30 kcal.

Le calcul de l'énergie de cohésion suivant l'équation (3) n'est plus valable dans le cas où la fusion s'effectue suivant un mécanisme de type ionique :



$$(4) \qquad MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$$

au lieu du schéma (2) mettant en jeu des atomes. Il paraît plus logique alors d'évaluer l'énergie de cohésion par rapport aux ions parfaitement isolés. L'énergie par molécule ainsi considérée est fréquemment appelée énergie de réseau E_R. En ce qui concerne les halogénures alcalins par exemple, cette énergie peut être calculée directement à partir des interactions coulombiennes avec la constante de Madelung [4] correspondant à la structure cristalline ou bien déterminée suivant la relation (5) (cycle Born-Haber),

$$(5) \qquad E_R = \Delta H_F - \Delta_s H_M - 1/2\, D_{X_2} - I + A,$$

où I est l'énergie d'ionisation de M et A l'affinité électronique de l'halogène ou de l'oxygène.

Pour permettre une comparaison avec les énergies $\overline{E}_c$ précédentes, il est possible de donner pour une molécule formée de ν ions une énergie moyenne $\overline{E}'_c$ en calories par ion :

$$(6) \qquad \overline{E}'_c = \frac{1}{\nu} E_R.$$

Sur un diagramme où l'on porte $\bar{E}'_c$ en fonction de la température de fusion, on trouve, par exemple, que les halogénures alcalins ([5]) se placent autour de la droite

$$E'_c = 83\,T_f, \tag{7}$$

à l'exception de ceux du lithium qui, eux, se trouvent sur une autre droite.

$$E'_c = 78\,T_f + 32\,000. \tag{8}$$

De plus, l'ion fluor est bien caractérisé dans les fluorures alcalins (sauf LiF) par l'équation

$$E'_c = 70{,}3\,T_f + 17\,000. \tag{9}$$

Un calcul analogue, suivant (5), permet d'établir pour la série MgO, CaO, SiO, BaO (sauf BeO covalent) la relation

$$\bar{E}'_c \approx 66\,T_f. \tag{10}$$

Il faut souligner que la pente des droites, (7) ou (10) par exemple, ne peut plus être assimilée au coefficient $\Delta_s S'_0$ défini antérieurement et qu'il ne paraît pas justifier d'incorporer directement, dans le diagramme 1, ces points calculés pour les composés ioniques.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) J. Elston, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 61.

([2]) J. Elston (à paraître).

([3]) J. Elston, *Les réfractaires à haute température* (7es *Journées internationales de l'Institut Français des Combustibles et de l'Énergie*, Paris, avril 1967).

([4]) M. Tosi, *Solid State Physics* (Seitz et D. Turnbell), Academic Press, New York, 16, 1964, p. 54.

([5]) R. Gopal, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 317.

(Section d'Étude des Réfractaires,
Service de Chimie des Solides, Département de Métallurgie,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement γ de l'arsenic* 76. Note (*) de M. **Jacob Aten**, Mlle **Claire Marsol** et M. **Hugues Forest**, transmise par M. Georges Champetier.

Le rayonnement γ de ^{76}As a été étudié à l'aide d'un spectromètre à paires à semi-conducteur. Plusieurs nouveaux gammas ont été observés. L'énergie de plusieurs niveaux excités de ^{76}Se est précisée.

Introduction. — Les expériences rapportées ici avaient pour but d'examiner à l'aide d'une diode *n-i-p* au germanium associée à un spectromètre à paires le rayonnement γ de ^{76}As. Toutes les études antérieures ont été faites par d'autres méthodes; la plus complète semble celle de Vitman et coll. (1) : leurs résultats sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I.

Énergie et intensité relative des rayons γ de ^{76}As.

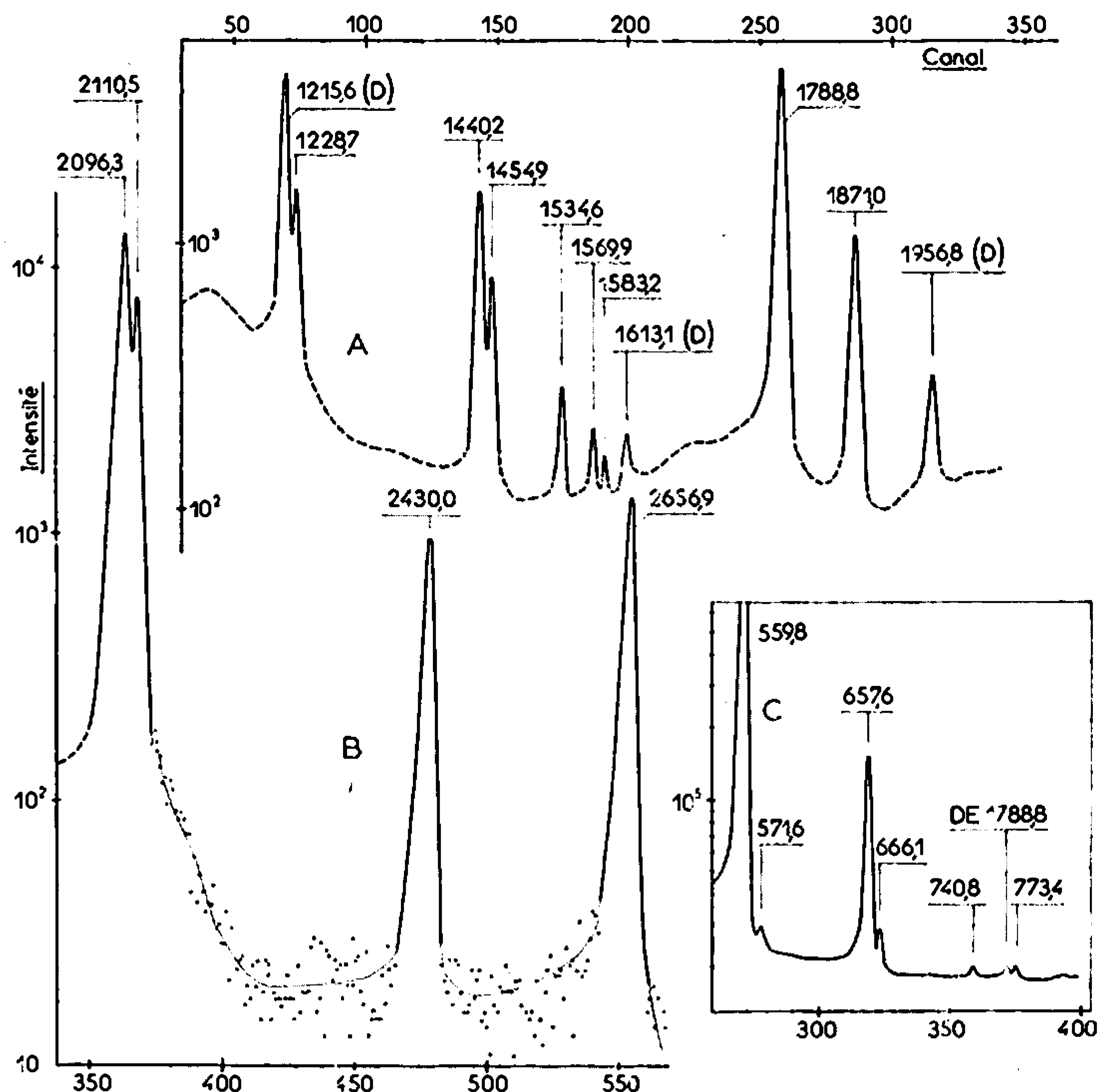
Vitman et coll. (1).			White et coll. (6).		Cameron (2).			Présent travail.			
E_γ (keV).		Int.	E_γ		E_γ (keV).		Int.	E_γ (keV).		Int. rel.	
561	*1*	100	559,9	*10*	559,3	*2*	100	559,8	*3* (D)	100	
–		–	572,0		572,1	*15*	0,5	571,6	*6*	0,20	*5*
624	*3*	1	–		–		–	–		–	
657,5	*1,5*	14,8	657,2		657,4	*2*	13,8	657,6	*4*	11,6	*12*
–		–	–		666,1	*5*	0,7	666,1	*5*	0,92	*15*
708	*3*	0,35	–		–		–	–		–	
740	*2*	0,48	739,9		–		–	740,8	*7*	0,30	*5*
–		–	752,8		–		–	–		–	
775	*3*	0,36	772,2		773	*2*	0,4	773,4	*8*	0,19	*4*
820	*20*	0,3	–		–		–	–		–	
858	*2*	0,28	–		–		–	–		–	
870	*3*	0,25	869,5		869	*2*	0,4	867,7	*15*	0,25	*4*
882	*2*	0,15	–		–		–	–		–	
972	*3*	0,13	–		–		–	–		–	
–		–	1074,4		–		–	–		–	
–		–	1088,9		–		–	–		–	
1131	*2*	0,31	1130		–		–	1130,7	*15*	0,23	*4*
1215	*2*	10,55	1215,1		1213 1216,3	*1* *5*	6,4 10,8	1215,6*	*12*	7,5	*7*
1228	*2*	2,75	1228,4		1228,6	*3*	4,3	1228,7	*8*	2,10	*25*
1441	*3*	0,67	1437,0		1440	*2*	1,2	1440,2	*10*	0,43	*4*
1458	*3*	0,21	1451,8		1453,7	*15*	0,5	1454,9	*10*	0,18	*2*
1537	*3*	0,056	–		–		–	1534,6	*12*	0,030	*4*
–		–	–		–		–	1569,9	*15*	0,013	*2*
–		–	–		–		–	1583,2	*20*	0,007	*1*
1610	*5*	— 0,02	–		–		–	1613,1 (D)	*20*	0,014	*2*
1790	*4*	0,62	–		1788,4	*8*	1,6	1788,8	*8*	0,50	*5*
1873	*4*	0,116	–		–		–	1871,0	*8*	0,10	*1*
–		–	–		1883	*2*	0,2	pas observé			
–		–	–		–		–	1956,8 (D)	*15*	0,025	*3*
2099	*4*	1,17	–		2096,2	*9*	2,6	2096,3	*12*	1,15	*15*
2114	*4*	0,54	–		2111	*1*	1,6	2110,8	*12*	0,70	*10*
2426	*5*	0,061	–		2430,1	*9*	0,2	2430,0	*10*	0,08	*1*
2654	*5*	0,088	–		2655,2	*4*	0,2	2656,9	*10*	0,12	*2*

(D), probablement double.

*, le γ de 1215,6 doit être décomposé en 1213,2-1217,1 (*cf.* discussion).

Au moment de publier, nous apprenons que plusieurs gammas nouveaux rapportés ici ont été observés également par Cameron [2]; mais pour certains de ces gammas nous proposons une interprétation différente.

Méthode de mesure. — Les sources utilisées étaient préparées par réaction $^{75}As\,(n,\gamma)$ dans un réacteur. Après dissolution de As_2O_3 dans NaOH, l'arsenic a été purifié par extraction et précipitation à l'état de métal comme il a été décrit ailleurs [3]. L'énergie des pics de double



Spectre γ de l'arsenic 76. Courbes A et B : Spectre de raies de double échappement. Courbe C : Spectre direct à basse énergie.

échappement [4] a été déterminée par comparaison à ceux de ^{56}Co [5]; il a été tenu compte de la non-linéarité du spectromètre. Pour déterminer l'intensité relative, on s'est servi d'une courbe d'efficacité établie pour le fonctionnement en paires du spectromètre. A basse énergie, il a été utilisé une diode « R. C. A. SJGG 1 » associée à un préamplificateur « Ortec 118 A »; la résolution était de 3 keV à 600 keV.

Résultats. — Dans le spectre de paires (courbes A et B de la figure) on observe des gammas à 1569,9, 1583,2, 1613,1 (peut-être double) et 1956,8 keV (probablement double). Le gamma de 1215,6 keV est double, et ceci est confirmé par des mesures de coïncidence. Le gamma de 1873 keV de Vitman et coll. [1] est confirmé. Par contre, celui de 1883 keV de Murray et coll. [2] n'est pas retrouvé ici. A basse énergie (courbe C de

la figure) on observe notamment des gammas de 571,6 et 666,1 keV; ces deux gammas ont été observés également par Cameron [2] et par White et Saunders [6].

Discussion. — A partir des énergies des pics photoélectriques et des pics de double échappement (D. E.), mesurées dans le spectre direct avec une bonne résolution, et des sommes des énergies de gammas en cascade, nous avons déterminé comme suit les énergies des premiers niveaux de ^{76}Se : *559,8 ± 0,3 keV*; *1788,9 ± 0,4 keV* (γ, D. E., 1228,7 + 559,8); *2656,6 ± 0,5 keV* (γ, D. E., 2 096,3 + 559,8 et D. E., 867,7 + 1788,9); *2 671,3 ± 1,1 keV* (2110,8 + 559,8 et D. E.) — le gamma de 882 de Vitman pourrait correspondre à la transition 2 671,3 → 1788,9 —; *2 430,3 ± 0,7 keV* (γ, D. E., 1871,0 + 559,8); *1122,6 ± 0,8 keV* (1788,9 — 666,1, 2656,6 — 1534,6) — le bon accord de ces deux différences suggère d'interpréter le gamma de 666,1 comme désexcitant le niveau de 1788,9 keV; à partir de cette valeur 1122,6 on trouve 562,8 ± 1,1 pour le gamma alimentant le niveau de 559,8 keV —; *1333,2 ± 1,1 keV* (773,4 + 559,8), en bon accord avec les données de l'excitation coulombienne à l'aide d'ions oxygène [9]; *1217,2 ± 0,4* keV (657,6 + 559,8, 1788,9 — 571,6, 2 656,6 — 1440,2, 2 671,3 — 1454,9) — le gamma de 1215,6 peut donc être dédoublé en 1217,2 et 1213,1 keV, la composante de 1213,1 keV désexcitant le niveau de 2 430,3 keV —. D'autres niveaux ont été observés par réactions nucléaires par Lin [7] et par Darcey et coll. [8] à 2,05; 2,13; 2, 21; 2, 29; 2, 51 ou 2,54, et 2,87 MeV; certains gammas rapportés ici pourraient correspondre à la désexcitation de ces niveaux, notamment les gammas de 1569,9 keV (niveau de 2129,7 ± 1,8 keV) et de ∼ 1956,8 keV (niveau de ∼ 2 516,6 keV). Seules des mesures de coïncidence γ-γ pourront lever les incertitudes qui subsistent encore dans le schéma de désintégration de ^{76}As.

(*) Séance du 16 août 1967.

(1) V. D. Vitman, N. A. Voinova et B. S. Dzhelepov, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fyz., 28, 1964, p. 222; *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R.*, Phys. Ser., 28, 1965, p. 139.

(2) J. A. Cameron, Communication personnelle, *Nuclear Data I. B*, n° 6, 1966, p. 111; J. Murray, T. A. Mc Math et J. A. Cameron, *Can. J. Phys.*. 45, 1967, p. 1824.

(3) C. Ythier, G. Renucci, M. Huguet, G. Ardisson, H. Grassi, H. Maria et J. Dalmasso, *Physica*, 32, n° 7, 1966, p. 1351.

(4) M. Huguet, H. Forest et C. Ythier, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 79.

(5) M. Huguet, H. Forest et C. Ythier, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1342; J. Dalmasso et H. Maria, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1415.

(6) D. H. White et B. G. Saunders, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 10, n° 1, 1965, p. 13; *Nuclear Data I. B*, n° 6, 1966, p. 111.

(7) E. K. Lin, *Phys. Rev.*, 139 B, 1965, p. 340; *Nucl. Phys.*, 73, 1965, p. 613.

(8) W. Darcey, D. J. Pullen et N. W. Tanner, *Proc. Intern. Symp. on Direct Interactions and Nuclear Reactions Mechanisms*, Padoue, Italie, E. Clementel et C. Villi, New-York, 1963, p. 795.

(9) W. Bygrave. D. Eccleshall et M. J. L. Yates, *Nucl. Phys.*, 53, 1964, p. 385.

(*Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale, Faculté des Sciences, 28, avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

CATALYSE. — *Isomérisation des butènes à basse température sur catalyseurs bifonctionnels.* Note (*) de M[lles] RADKA NICOLOVA, DENISE BARTHOMEUF, MM. HENRI CHARCOSSET et YVES TRAMBOUZE, transmise par M. Marcel Prettre.

La réaction d'hydrogénation du *cis*-butène-2 sur catalyseur silice-alumine-platine s'accompagne, à — 10°C, d'une isomérisation en *trans*-butène-2 et butène-1. Cette seconde réaction résulte d'une action conjuguée de la phase métallique et des sites acides de la silice-alumine.

Le mécanisme de l'action des catalyseurs bifonctionnels est lié à la nature du métal déposé, aux modifications des propriétés de ce métal par la matrice et enfin aux propriétés intrinsèques des supports dans la catalyse de chaque réaction étudiée ([1]).

En vue de préciser l'influence de la nature du support, nous avons préparé une série de catalyseurs silice-alumine à teneur variable en alumine sur lesquels 0,6 % de platine a été déposé par imprégnation avec l'acide chloroplatinique suivie de réduction. Les oxydes mixtes sont tous issus d'un même solide initial dont l'alumine est progressivement extraite par traitement chimique. Ce mode opératoire permet de préparer des catalyseurs qui contiennent la phase active en catalyse associée à des proportions variables d'alumine inactive ([2]).

L'activité catalytique a été étudiée dans la réaction d'hydrogénation du *cis*-butène-2 en butane à des températures inférieures à 0°C sur les solides préalablement chauffés à 500°C pendant 3 h sous courant d'hydrogène. La réaction a été réalisée dans un microréacteur de type à gaz porteur avec analyse des produits par chromatographie. Il est apparu que, dans ces conditions, certains catalyseurs accélèrent non seulement la réaction d'hydrogénation de l'oléfine mais également celle de son isomérisation en *trans*-butène-2 et butène-1. L'activité catalytique des supports non platinés a été déterminée pour les mêmes réactions.

Les valeurs des énergies libres des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation permettent de calculer que, à — 10°, sous la pression atmosphérique et avec un mélange réactionnel contenant 15 moles d'hydrogène pour une mole de *cis*-butène-2, les équilibres sont complètement déplacés vers la formation de butane. En présence d'un catalyseur (14 % d'alumine + 0,6 % de platine), dans les mêmes conditions de concentration et de température, les produits de réaction contiennent des traces de butène-1, 26 % de *trans*-butène-2 et 74 % de butane. La masse de contact

augmente donc considérablement et très sélectivement la vitesse de formation du *trans*-butène-2.

La présente Note est limitée à l'étude de la réaction d'isomérisation *cis-trans*.

Le tableau I donne le nombre de moles de *trans*-butène-2 formées par gramme, à — 10°, pour différents catalyseurs.

TABLEAU I.

Catalyseur.	Moles *trans*-butène-2 ($s^{-1}.g^{-1}\times 10^{8}$).	Catalyseur.	Moles *trans*-butène-2 ($s^{-1}.g^{-1}\times 10^{8}$).
$Al_2O_3\gamma$	0	$SiO_2 — Al_2O_3$ + 0,6 % Pt	–
SiO_2	0	14 % Al_2O_3	291
$SiO_2 — Al_2O_3$	0	12,25 »	149
$Al_2O_3\gamma$ + 0,6 % Pt	Traces	9,4 »	149
SiO_2 + 0,6 % Pt	»	7,1 »	82
		4,6 »	37,4
		2,4 et moins	Traces

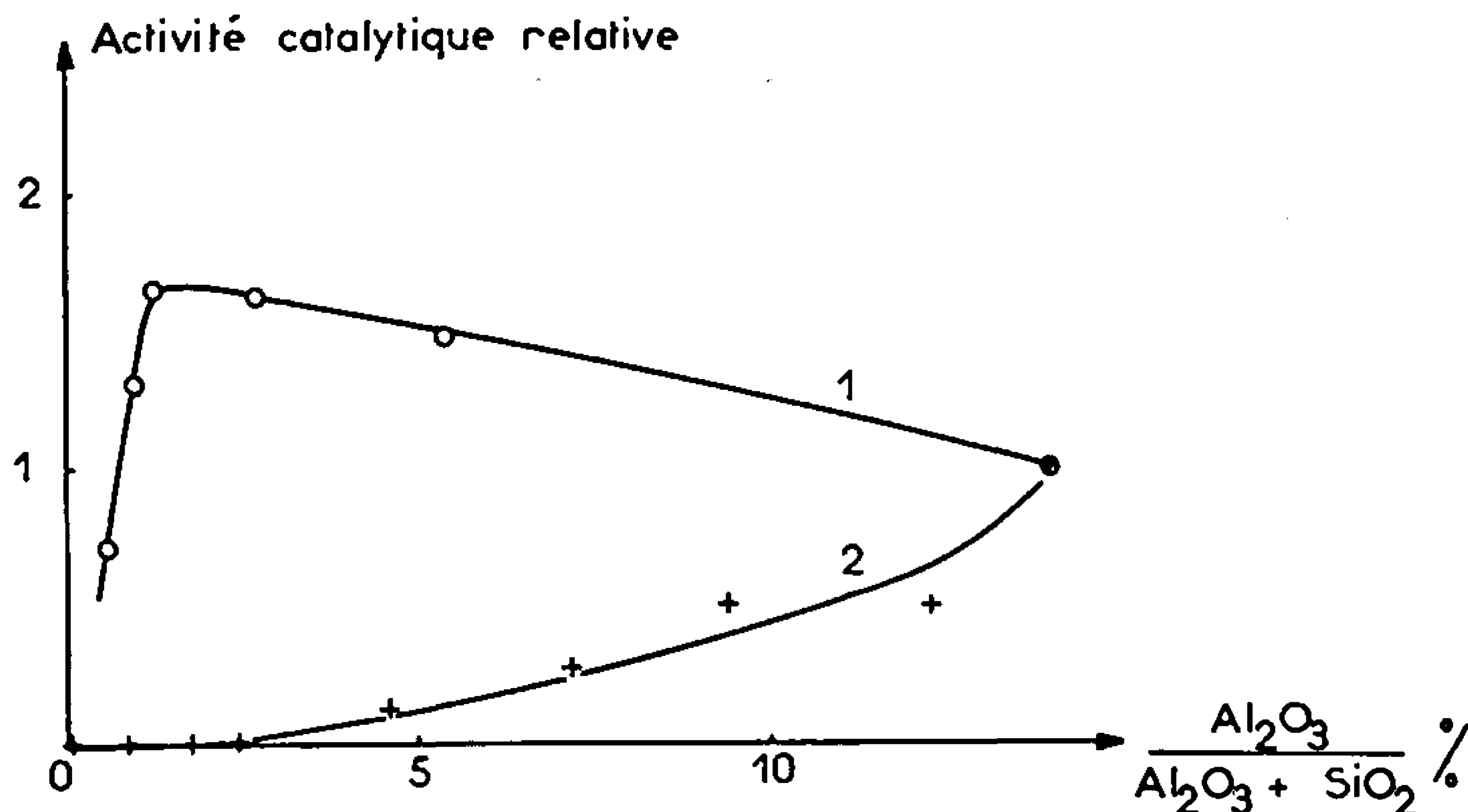
Ces résultats mettent en évidence deux faits. D'une part, aucun des catalyseurs non platinés n'isomérise le *cis*-butène-2 à — 10° et, d'autre part, parmi les masses de contact platinées, seules les silices-alumines contenant plus de 2 à 3 % d'alumine sont actives.

Peri a étudié par spectroscopie infrarouge, l'adsorption des butènes sur silice-alumine à température ambiante ([3]). Les différents isomères ne sont détectés dans les produits de réaction qu'à des températures plus élevées.

Nous avons déterminé les températures auxquelles nos supports isomérisent le *cis*-butène-2. Un écart d'une centaine de degrés sépare les températures de début d'isomérisation selon que le catalyseur contient ou non du platine. Ce décalage n'est pas sans rappeler les résultats de Sinfelt et coll. ([4]) concernant l'hydrogénation de l'éthylène. La désorption des produits de la réaction par traitement avec l'hydrogène est complète à 450° sur alumine et à 350° sur alumine platinée. L'ensemble des études permet aux auteurs de conclure à un effet « coopératif » du platine et de l'alumine dans la réaction d'hydrogénation. D'autres travaux ([5]) ont également permis de supposer une migration d'hydrogène du platine sur l'alumine, l'arrivée d'hydrogène sur les sites acides de l'oxyde conduisant à une désorption des résidus hydrocarbonés adsorbés et à une augmentation de l'activité hydrogénante-déshydrogénante de l'alumine.

Nos résultats peuvent être interprétés à partir de cette hypothèse du transfert d'hydrogène sur la silice-alumine, conduisant à une libération des sites isomérisants. La participation des centres acides du support est en effet démontrée par la relation entre l'activité isomérisante et la teneur en alumine. Il a été montré que la composition chimique des supports utilisés implique un ensemble de propriétés superficielles caractérisé par

une décroissance importante de l'acidité et un abaissement considérable de l'activité catalytique dans l'isomérisation du *cis*-butène-2 en *trans*-butène-1 à 100° (courbe 1, *figure*) pour les solides contenant moins de 2 à 3 % d'alumine ([2]). Nous constatons ici que l'introduction de la phase métallique abaisse la température à partir de laquelle se produit l'isomérisation et modifie l'allure de la variation de l'activité avec le pourcentage d'alumine (courbe 2, *figure*) mais elle présente toujours une cassure dans le même domaine de composition chimique. Ainsi la disparition de l'activité isomérisante des solides platinés quand diminue la teneur en alumine,



Isomérisation du *cis*-butène-2 en *trans*-butène-2.

(1) à 100° sur silice-alumine;

(2) à —10° sur silice-alumine + 0,6 % Pt.

est reliée à la diminution brutale du nombre des sites isomérisants des supports.

L'isomérisation *cis-trans* ou le déplacement de la double liaison nécessite donc, à basse température, la présence simultanée de platine et de sites acides. Cependant cette seule étude ne permet pas de conclure de façon indubitable à une migration d'hydrogène. En effet, une modification des propriétés du platine par le support pourrait entraîner une réactivité particulière du métal vis-à-vis de l'oléfine.

L'isomérisation squelettale du butène-1 en isobutène à 475° ne révèle pas une action conjuguée comparable des deux phases ([6]). Ceci peut être dû à la nature même de la réaction et aux différences importantes de réactivité de la surface à — 10° et à 475°.

En conclusion, nous avons montré que l'isomérisation de *cis*-butène-2 en *trans*-butène-2 et butène-1 est accélérée par un catalyseur bifonctionnel,

les sites métalliques et acides participant conjointement à la catalyse de la réaction.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 22.

(2) D. BARTHOMEUF, D. BALLIVET, R. DEVAUX et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1495.

(3) J. B. PERI, *Proc. 3rd Int. Cong. on Cat.*, Amsterdam, 1964, p. 1100.

(4) J. H. SINFELT et P. J. LUCHESI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3385; J. L. CARTER, P. J. LUCHESI, J. H. SINFELT et D. J. C. YATES, *Proc. 3rd Int. Cong. on Cat.*, Amsterdam, 1964, p. 644; P. J. LUCHESI, J. L. CARTER et J. H. SINFELT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1494.

(5) S. KHOORIAR, R. E. PECK et B. J. REITZER, *Proc. 3rd Int. Cong. on Cat.*, Amsterdam, 1964, p. 338.

(6) J. DUBIEN, L. DE MOURGUES et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 111.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., 43 et 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stabilité thermique de quelques dérivés méthylés d'hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier** et M. **Maurice Gelus**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Détermination des températures de décomposition des dérivés méthylés du naphtalène, anthracène et phénanthrène et classement des différents isomères suivant leur stabilité. Interprétation des résultats expérimentaux à l'aide de l'énergie de résonance radicalaire calculée par la méthode des orbitales moléculaires.

L'initiation de la pyrolyse des hydrocarbures méthylés est la rupture homolytique d'une liaison C—H du groupement CH_3. La réaction peut s'écrire



$$ArCH_3 \rightarrow ArCH_2^{\bullet} + H^{\bullet}$$

Nous avons tout d'abord mesuré et comparé les seuils de pyrolyse de quelques hydrocarbures aromatiques méthylés, puis, nous avons essayé d'interpréter les variations de la stabilité thermique à l'aide de la notion d'énergie de résonance radicalaire.

La méthode des orbitales moléculaires appliquée dans le formalisme simple de Hückel permet d'obtenir cette énergie.

1. Détermination de la stabilité thermique. — Les températures de décomposition des dérivés méthylés du naphtalène, de l'anthracène et du phénanthrène sont déterminées à l'aide d'un isoténiscope, du type de celui décrit par Johns et coll. [(1), (2)]. Les seuils de pyrolyse des différents isomères sont tous très voisins et se situent entre 440 et 460°. Nous nous sommes attachés à établir une échelle de stabilité sans nous préoccuper du mécanisme de la pyrolyse.

En comparant nos résultats avec ceux de Madison et Roberts (3), nous avons classé les dérivés méthylés des hydrocarbures par ordre de stabilité décroissante :

Méthyl-2 phénanthrène, méthyl-2 naphtalène, méthyl-2 anthracène, méthyl-1 phénanthrène, méthyl-1 naphtalène, méthyl-1 anthracène, méthyl-9 phénanthrène et méthyl-9 anthracène.

L'examen des résultats permet de comparer les différents isomères entre eux. Le méthyl-2 naphtalène est plus stable que son isomère en position 1; le méthyl-2 phénanthrène résiste mieux à la chaleur que le dérivé en position 9, tandis que le dérivé méthylé en position 1 a une stabilité intermédiaire.

Le méthyl-9 anthracène est l'isomère le moins stable. La grande réactivité du sommet méso de la structure anthracénique va certainement de pair avec une faible stabilité.

2. STABILITÉ THERMIQUE ET ÉNERGIE DE RÉSONANCE RADICALAIRE. — Il est à remarquer que des deux méthylnaphtalènes, le composé le moins stable est celui dont le méthyle est fixé sur le carbone qui possède dans l'hydrocarbure non substitué la plus grande valence libre (1).

Qualitativement, l'explication est simple : le radical $ArCH_2.$ peut être considéré comme l'hydrocarbure ArH dont un hydrogène a été substitué par le groupe $CH_2.$; le dérivé $ArCH_2.$ est alors d'autant plus stabilisé par résonance que le substituant est fixé sur un carbone de grande valence libre, ceci étant une conséquence de la règle du maximum de conjugaison.

Il est possible, semble-t-il, de donner un aspect plus quantitatif à cette notion, donc une explication plus satisfaisante à la variation de la stabilité thermique d'un composé à un autre. Si l'on considère la réaction :



$$A-B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

l'enthalpie de cette réaction est, par définition, l'énergie de dissociation D de la liaison A—B : soit D(A—B). On peut écrire avec Semenov (5) :

$$D(A-B) = F + R.$$

où F est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison A—B; R est l'énergie fournie par le système correspondant au réarrangement des radicaux formés. L'énergie R est négative, la force de la liaison F est nécessairement plus grande que l'énergie de dissociation D(A—B). De plus, R est la somme de plusieurs contributions et contient notamment celle due à la délocalisation de l'électron célibataire dans les radicaux formés.

Dans le cas présent, la réaction de dissociation est :



$$ArCH_3 \rightarrow ArCH_2. + H.$$

Dans ces conditions, la liaison qui se rompt est toujours la même quel que soit l'hydrocarbure; de plus, la liaison π due à l'hyperconjugaison est toujours très faible; de ce fait, la force de la liaison $F(ArCH_2-H)$ peut être considérée comme constante.

La variation de l'énergie de dissociation $D(ArCH_2-H)$ et corrélativement celle de la stabilité thermique apparaît comme la conséquence de la variation du terme de réarrangement R.

Or, le radical $ArCH_2.$ est un système conjugué et l'énergie de délocalisation de l'électron célibataire sera donc une contribution importante, peut être prépondérante, à l'énergie R liée au réarrangement du radical. Nous avons donc calculé cette énergie de délocalisation ou énergie de résonance radicalaire [(6), (7)].

Les résultats sont réunis dans le tableau I.

L'énergie de résonance radicalaire est en unité β pour le calcul effectué par la méthode de Huckel sans recouvrement, en unité γ dans l'approxi-

mation avec recouvrement. Les résultats sont semblables et le rapport entre les nombres mesurant l'énergie de résonance radicalaire dans les deux approximations est sensiblement constant, sa valeur moyenne étant de 1,68.

On peut estimer, d'après Pullman (*), que l'intégrale de référence vaut environ 22 kcal/mole. De ce fait, nous avons pu évaluer l'énergie de résonance dans cette dernière unité.

TABLEAU I.

Énergie de résonance radicalaire.

Radicaux dérivant de	$E_{(\beta)}$.	$E_{(\gamma)}$.	$\frac{E_{(\beta)}}{E_{(\gamma)}}$.	E (kcal/mole).
Méthyl-1 naphtalène	0,814	0,491	1,66	18,2
Méthyl-2 naphtalène	0,743	0,416	1,74	15,8
Méthyl-1 anthracène	0,848	0,525	1,62	19,3
Méthyl-2 anthracène	0,769	0,452	1,70	16,6
Méthyl-9 anthracène	0,951	0,622	1,53	22,9
Méthyl-1 phénanthrène	0,803	0,481	1,67	17,8
Méthyl-2 phénanthrène	0,726	0,419	1,76	15,5
Méthyl-3 phénanthrène	0,755	0,437	1,73	16,2
Méthyl-4 phénanthrène	0,783	0,462	1,70	17
Méthyl-9 phénanthrène	0,814	0,491	1,66	18,1

La comparaison entre les données expérimentales relatives aux méthylnaphtalènes et les valeurs de l'énergie de résonance radicalaire des radicaux naphtylméthyle est tout à fait significative. La délocalisation de l'électron libre est plus importante dans le radical α-naphtylméthyle que dans le radical β car l'énergie de résonance radicalaire du premier est supérieure à celle du second, la différence est de 2,4 kcal/mole.

Or, les énergies d'activation de la pyrolyse des méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes mesurées sont respectivement de 54,3 et 56,3 kcal/mole [(¹), (³)]. Le calcul permet donc de retrouver quantitativement la variation de l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse dans le cas des deux dérivés méthylés du naphtalène. Cet accord entre la théorie et l'expérience ne semble pas être une coïncidence car la relation entre la stabilité thermique et l'énergie de résonance radicalaire est plus générale. En effet, si l'on classe les méthylaromatiques par ordre de stabilité décroissante, et les radicaux arylméthyle correspondants par ordre d'énergie de résonance croissante, les deux classements sont identiques. L'énergie liée à la délocalisation de l'électron célibataire de radical $ArCH_2$ apparaît comme la partie variable de l'énergie de dissociation $D(ArCH_2-H)$ et son étude donne la solution du problème théorique que pose la stabilité thermique des dérivés méthylés des hydrocarbures aromatiques.

En conclusion, on peut affirmer que la variation de la stabilité thermique peut s'interpréter à l'aide de la notion d'énergie de résonance radicalaire.

L'évaluation de cette énergie par la méthode des orbitales moléculaires permet de prévoir parmi une série de dérivés méthylés de même structure, lequel sera le plus résistant à la chaleur.

(*) Séance du 16 août 1967.

(1) I. B. JOHNS, E. A. MC ELHILL et J. C. SMITH, *Ind. Eng. Chem.*, 1, 1961, p. 1.
(2) I. B. JOHNS, E. A. MC ELHILL et J. C. SMITH, W. A. D. C., Technical Report, 59, 95, Monsanto Research Corporation.
(3) J. S. MADISON et R. M. ROBERTS, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 237.
(4) J. P. GIRIER, *Thèse*, Grenoble, 1965.
(5) SEMENOV, *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, Pergamon Press, London, 1958, I, chap. I.
(6) E. HÜCKEL, *Z. Physick.*, 83, 1933, p. 632.
(7) A. PULMAN et B. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, 1re édition, 1952, chap. V, p. 293.
(8) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, 1re édition, 1952, chap. V, p. 226.
(9) J. C. MALET, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1965.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble,*
B. P. nº 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'effet d'anode sur anode de graphite au moyen de courbes potentiodynamiques obtenues dans divers halogénures alcalins et alcalino-terreux fondus.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Robert Martin**, présentée par M. Paul Pascal.

Au moyen du dispositif expérimental déjà décrit (1) des courbes potentiodynamiques sont établies dans BaF_2, LiF, KF, NaF, NaCl et dans des mélanges NaF-NaCl à concentration variable. Les courbes obtenues ici sont plus simples que celles obtenues pour la cryolithe (1) : celles de BaF_2 et NaCl ressemblent tout à fait à des courbes de passivation, mis à part les ordres de grandeur des tensions et courants pendant l'effet d'anode. On essaie aussi d'énumérer les différences essentielles qui existent entre effet d'anode et passivation.

Pour un bain donné, on choisit une tension limite V légèrement supérieure à la tension pour laquelle l'effet d'anode se produit. On décrit alors plusieurs fois de suite des cycles au cours desquels la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse varie linéairement de O à V puis de V à O pour chaque cycle : les figures 1 à 5 représentent de tels cycles. On suit

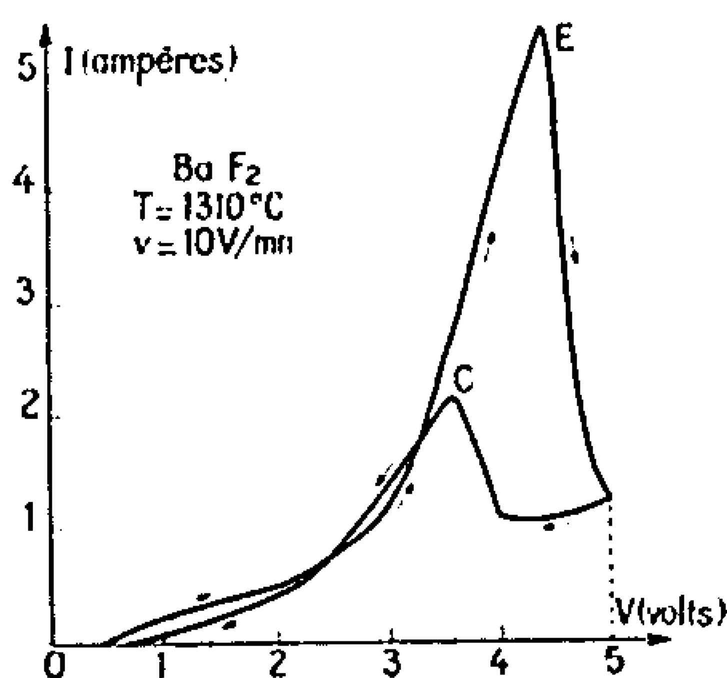


Fig. 1.

ainsi l'évolution du potentiel d'établissement de l'effet d'anode (point E des diverses courbes) et du potentiel de cessation de l'effet d'anode (point C des courbes) ainsi que des intensités correspondantes. On peut aussi déduire de l'aire de la courbe à l'aller (du point O au point E) la quantité d'électricité Q nécessaire pour provoquer l'effet d'anode.

On constate alors :

1. La tension correspondant au point E peut décroître avec le nombre de cycles successifs (cas de LiF, NaF), rester constante (cas de LiF avec une vitesse $v = 3$ V/mn, NaCl) ou croître (cas de KF), alors que l'intensité correspondant au point E décroît toujours (sauf pour les quatre premiers effets d'anode réalisés avec NaF).

2. La tension correspondant au point C peut décroître avec le nombre de cycles successifs (cas de NaF), rester constante (cas de LiF avec des vitesses $v = 10$ ou 5 V/mn, KF pour $v = 10$ V/mn, NaCl) ou croître (cas de KF pour $v = 8$ V/mn, de LiF pour $v = 3$ V/mn).

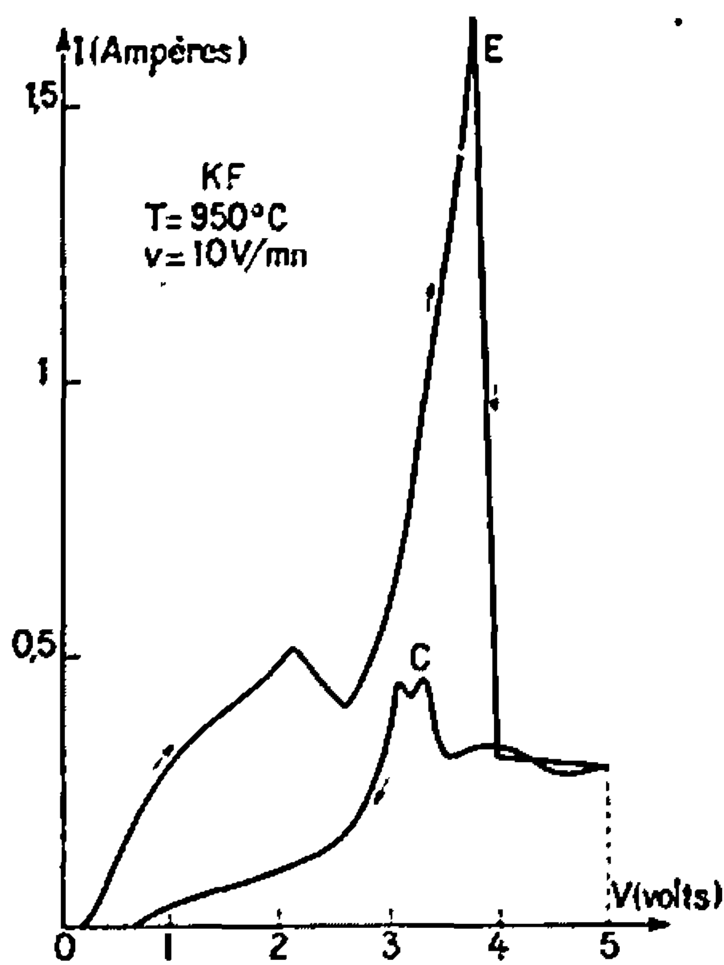


Fig. 2.

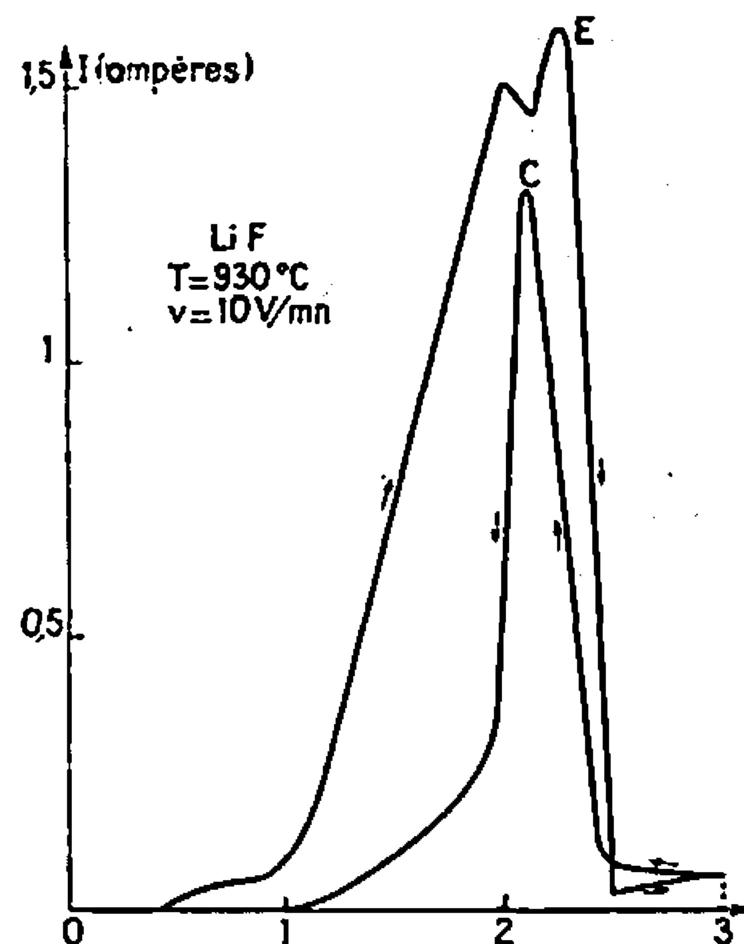


Fig. 3.

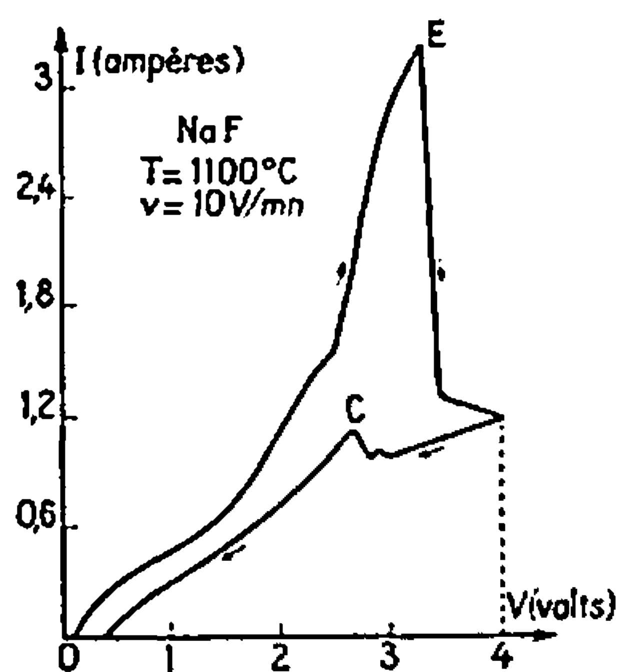


Fig. 4.

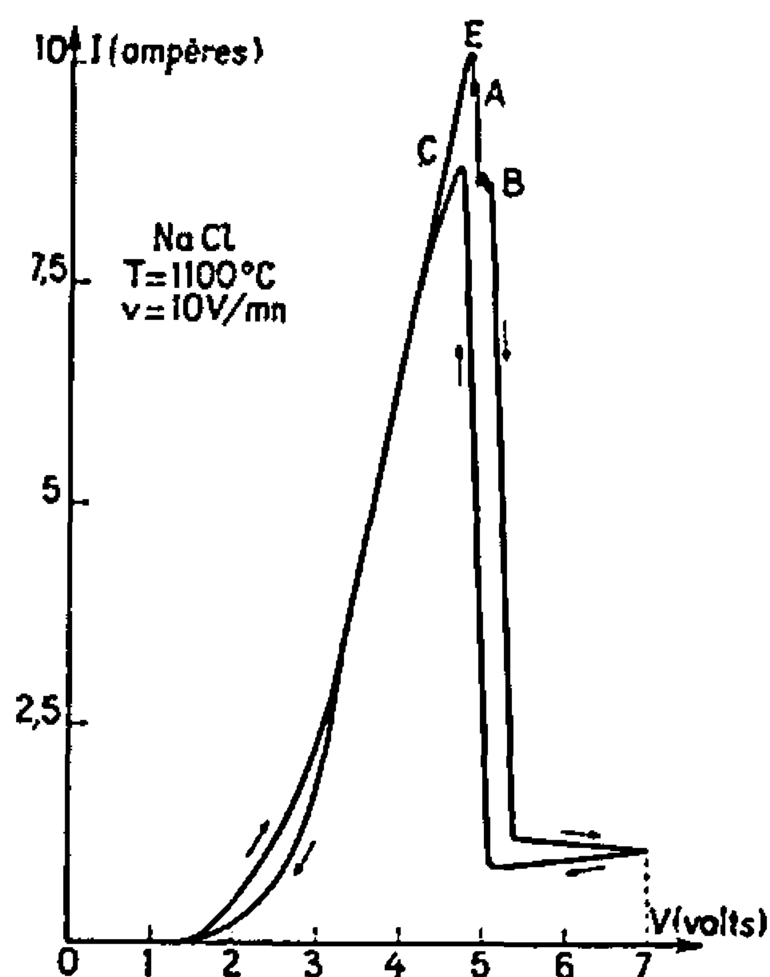


Fig. 5.

3. En règle générale, Q diminue avec le nombre de cycles successifs et la décroissance de Q est d'autant plus rapide que v est grand : la figure 6 donne l'allure de cette variation pour le fluorure de lithium à 930°C.

La courbe obtenue pour le fluorure de baryum (*fig.* 1) est une courbe très simple caractéristique d'une passivation du graphite de l'anode. La courbe obtenue pour le fluorure de potassium (*fig.* 2) est plus compliquée que celle de la figure 1 mais plus simple que celles obtenues pour la cryolithe [1]. Les courbes concernant les fluorures de lithium (*fig.* 3) et de sodium (*fig.* 4) ressemblent à celle de la figure 2 en ce sens qu'il y a un pic d'intensité à l'aller avant l'effet d'anode (pour NaF, ce pic se traduit par un changement momentané de pente de la courbe mais on peut le faire apparaître plus nettement en réduisant la vitesse, par exemple

avec $v = 6$ V/mn). L'effet d'anode dans NaCl apparaît particulièrement simple mais lorsqu'il se déclenche, on observe des oscillations (points A et B, *fig.* 5).

La variation des tensions correspondant aux points E et C des courbes obtenues (pour le premier cycle) en fonction de la concentration molaire pour les mélanges NaF-NaCl est représentée sur la figure 7. Les bains

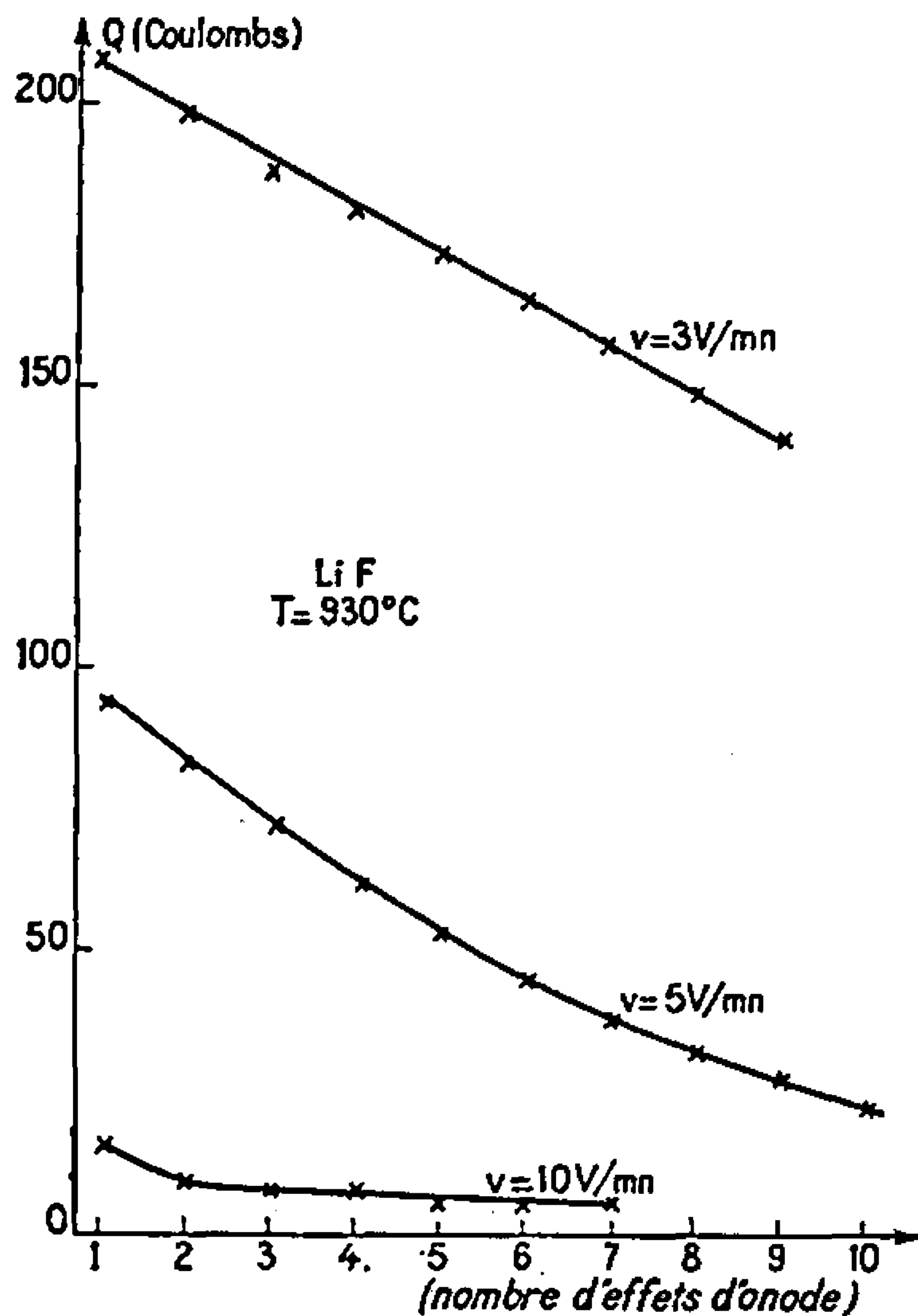


Fig. 6.

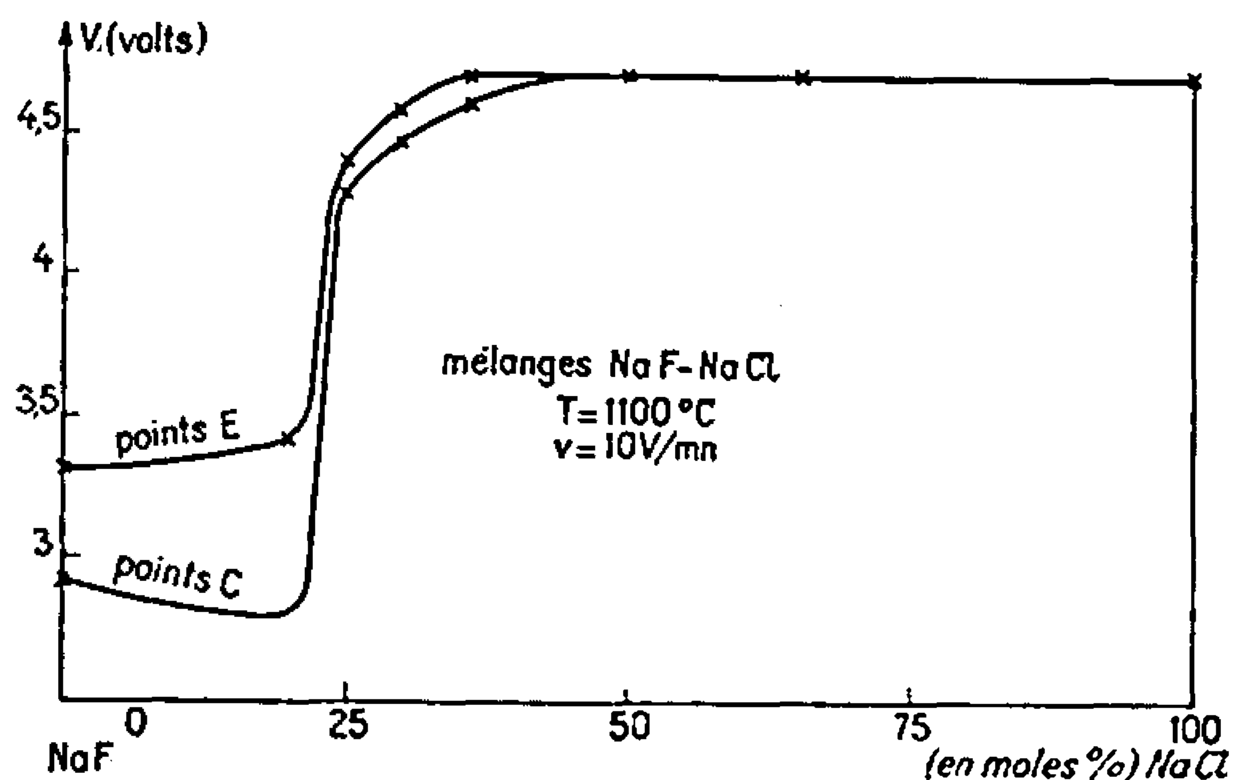


Fig. 7.

ont, soit le caractère des bains de NaF, soit les caractères des bains de NaCl, sauf dans une région de transition assez brutale située entre 20 et 50 % de NaCl. Ceci montre que les effets d'anode obtenus à partir des bains chlorés et des bains fluorés sont différents : l'étude du chlorure de sodium à plus basse température (850°C) nous a aussi montré que l'élévation de température permet de « stabiliser » l'effet d'anode : les tensions correspondant aux points C et E sont égales et stables (cela reste vrai pour les mélanges NaF-NaCl de 50 à 100 % en NaCl).

La décroissance des tension et intensité correspondant au point E (sauf dans le cas de KF) montre que la couche d'effet d'anode devient de plus en plus isolante et facile à créer et que le graphite de l'anode n'est pas complètement dépassivé lorsque la tension devient inférieure à celle correspondant au point C : le fait aussi que Q décroisse montre que le graphite subit l'effet d'anode de plus en plus facilement au fur et à mesure que le nombre de cycles décrits augmente. Il s'agit d'une modification qui atteint de plus en plus profondément le graphite.

L'effet d'anode assimilé ici à une passivation reste cependant fort différent de la passivation des métaux dans les solutions aqueuses :

1. La quantité d'électricité traversant le bain avant que l'effet d'anode se produise est beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour produire une passivation (1000 fois plus ou davantage) : ceci s'explique facilement en admettant que la couche d'effet d'anode se renouvelle continuellement sur le graphite, sa vitesse de formation étant égale à celle de sa destruction.

2. L'intensité pendant l'effet d'anode conserve une valeur assez élevée (toujours de l'ordre de 1000 fois plus ou davantage).

3. La rupture diélectrique de la couche de passivation ne se produit qu'exceptionnellement ([2]) alors qu'ici, la conduction du courant par étincelles dans la couche d'effet d'anode semble être un phénomène général.

4. La passivation en solution aqueuse est initiée par la décharge d'ions oxygénés à l'anode et inhibée par les ions halogènes. C'est exactement l'inverse qui se produit ici.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

([1]) P. Mergault et L. Mas, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 78.

([2]) D. A. Vermilyea, *Anodic Films*, dans *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engeneering*, édité par P. Delahay et W. Tobias, 3, Wiley, 1963.

(*Laboratoire de Physique générale*, Tour 12, 3e étage,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Chimiluminescences dans la réaction de l'hydrogène atomique avec le trichlorure de bore. Attribution d'une émission inconnue au nouveau radical triatomique* BCl_3. Note (*) de Mlle **Odile Dessaux**, MM. **Pierre Goudmand** et **Guy Pannetier**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action de l'hydrogène atomique sur BCl_3 donne lieu à une réaction chimiluminescente dans laquelle deux zones peuvent être distinguées : l'une spatialement peu étendue, par opposition à la seconde diffuse, caractéristique d'une cinétique longue. L'étude spectroscopique de la première zone permet de mettre en évidence une émission nouvelle de bandes attribuées par les auteurs au radical inconnu BCl_2.

Introduction. — Les halogènes et leurs dérivés donnent lieu à des chimiluminescences dans leurs réactions avec l'hydrogène atomique $H(^2S)$ en raison de l'affinité de cet élément vis-à-vis de ceux du groupe VII B [(1) à (4)].

Ce travail constitue une étude préliminaire des réactions lumineuses entre $H(^2S)$ dilué dans H_2, et BCl_3, qui n'ont fait, jusqu'ici, l'objet d'aucune mention dans la littérature scientifique.

Dispositifs et observations expérimentales. — Le dispositif expérimental a déjà été décrit (5) — la cavité résonante est d'une conception nouvelle (6) — deux chambres à réaction sont utilisées suivant les zones d'observations :

a. La première, à arrivées coaxiales, destinée à l'étude des émissions lumineuses immédiatement après le mélange de BCl_3 avec l'hydrogène activé.

b. La seconde, de dimensions plus importantes, comportant deux arrivées opposées, est conçue avec une géométrie permettant d'éliminer dans les conditions optimales l'émission parasite de la décharge. Cette chambre permet l'étude d'une chimiluminescence de longue durée.

Les observations spectroscopiques sont faites à l'aide des spectrographes Huet C I et B II REOSC H. A. (7) pour le domaine visible du spectre — Hilger Raman et Médium Quartz pour la partie ultraviolette.

Les trois halogénures : BF_3, BCl_3, BBr_3 donnent lieu aux observations suivantes :

1° BF_3 : aucune réaction lumineuse n'est mise en évidence.

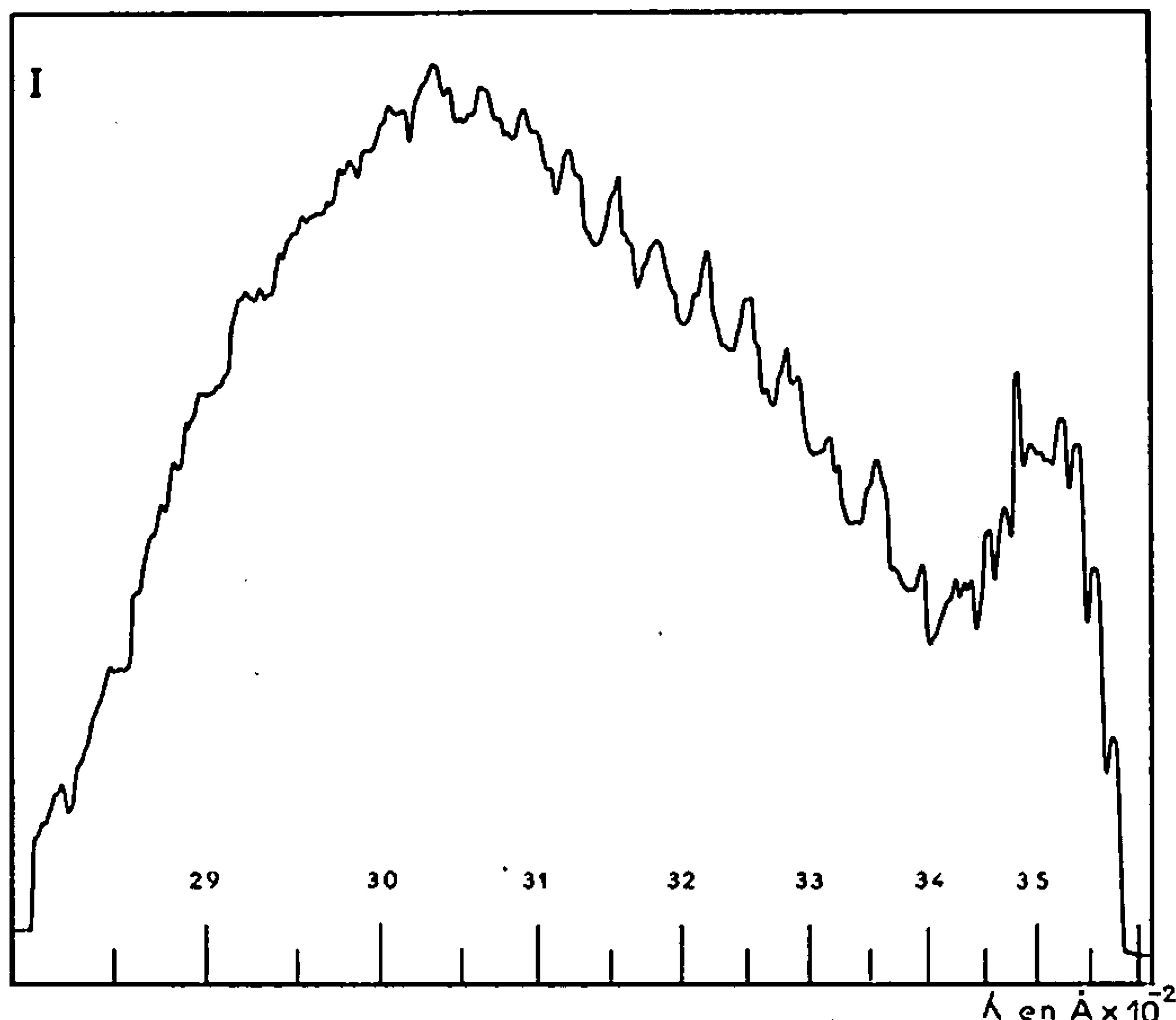
2° BCl_3 : deux types de luminescences distinctes apparaissent :

a. au voisinage de la zone réactionnelle, un dard jaune verdâtre accompagne la réaction quelle que soit la proportion combustible-comburant. Les meilleures observations de cette flamme sont faites pour une pression d'environ 2 torrs;

b. en présence d'un excès d'hydrogène atomique, une chimiluminescence diffuse, orange, de développement spatial et de luminosité analogues à

ceux de la luminescence jaune de Lewis Rayleigh de l'azote activé ([5]) envahit les canalisations de l'appareil. Elle est favorisée par des pressions relativement élevées d'hydrogène (20 torrs).

Dans le piège se forme un composé spontanément inflammable à l'air dont aucune analyse n'a été faite; toutefois, on peut penser qu'il s'agit d'un chloroborane.



Enregistrement microdensitométrique partiel de l'émission attribuée à BCl_2.

3° BBr_3 : les mêmes observations générales sont faites. Par contre, les observations spectroscopiques sont peu concluantes du fait de la présence de traces d'oxygène dans le produit utilisé.

Observations spectroscopiques. — Elles sont résumées ci-dessous :

1° Le spectre du dard jaune verdâtre apparaît être essentiellement composé de deux séries de bandes diffuses (*cf.* tableau) : le premier groupe autour de 3 520 Å comprend des bandes bien définies séparées par des intervalles variant autour de 120 cm^{-1}; le second groupe autour de 3 070 Å se composent de bandes très floues, régulièrement espacées, disparaissant vers les faibles longueurs d'onde pour se fondre en un fond continu qui persiste jusque vers 2 500 Å. Certaines d'entre elles semblent avoir une structure complexe.

En dehors de cette émission prédominante, on peut distinguer celle très faible des systèmes $^1\Pi - {}^1\Sigma$ des radicaux BH et BCl.

2° Le spectre de la luminescence orangée est constitué de bandes très diffuses émises très faiblement; la plus intense se situe vers 6170 Å.

Tableau des longueurs d'ondes des principales bandes d'émission dans le spectre du dard jaune.

(λ en angströms. Précision ± 2 Å.)

Premier groupe.		Deuxième groupe.	
3 575 Å	3 511 Å	3 395 Å	3 157 Å
3 558	3 489	3 358	3 125
3 543	3 467	3 316	3 092
3 724	3 451	3 284	3 064
		3 225	3 035
		3 185	–

Chimiluminescence a partir du mélange $H_2 + D_2$ (50 %). — Seul le nouveau spectre ultraviolet intense, est enregistré : *aucun déplacement isotopique* ou variations relatives d'intensités ne sont mis en évidence.

Attribution du système ultraviolet a BCl_2. — La dernière expérience décrite avec le mélange hydrogène-deutérium permet d'affirmer que l'émetteur responsable ne contient pas d'hydrogène. D'autre part, l'absence de spectres ayant pour origine des impuretés (en particulier O) indique que l'émetteur contient les seuls éléments B et Cl.

Dans ces conditions les seules possibilités d'attribution à une molécule diatomique concernent Cl_2, B_2 ou BCl. Seule, la dernière est observée faiblement; en particulier les bandes de Cl_2 caractéristiques des recombinaisons du chlore ([8]) sont absentes.

La structure floue de l'émission incite à attribuer ces bandes à une transition électronique d'une molécule polyatomique. Parmi celles possibles, le radical $BCl_2^{\bullet}$ nous paraît devoir être retenu pour les raisons suivantes :

a. sa formation est très probable comme produit initial de la réaction chimique : $BCl_3^{\bullet} + H \rightarrow HCl + BCl_2^{\bullet}$ (état doublet);

b. la molécule $BCl_2^{\bullet}$ possède 17 électrons périphériques; seul NO_2, qui a le même nombre d'électrons externes, a un spectre connu. Les caractéristiques de ce dernier, étudié en émission par fluorescence ([9]), rappellent celles observées dans le cas présent : aspect diffus, présence de deux maximums.

La précision des résultats spectroscopiques obtenus ne nous permet pas de tenter un classement vibrationnel d'autant que le peu de données expérimentales relatives aux états excités de NO_2 rend illusoire l'application de la théorie semi-empirique de Walsh ([10]).

Conclusion. — Cette étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence un émetteur attribué au radical libre inconnu BCl_2.

L'étude de la très faible émission dans le rouge nécessite l'utilisation d'un dispositif spectroscopique approprié, très lumineux, adapté à l'étude des chimiluminescences ([11]). Le fait que son intensité est fortement influencée par le rendement en H (^2S) et la pression de H_2 conduit à supposer

que cet élément intervient dans la nature de cet émetteur. La connaissance de la molécule responsable permettra de préciser le mécanisme de ces réactions de cinétique lente.

(*) Séance du 16 août 1967.
(1) F. CABRE et L. HENRY, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 119.
(2) H. DUNKEN et W. MIKKELEIT, *J. Chem.*, 5, Heft 1, 1965, p. 32.
(3) F. D. FINDLAY et J. C. POLANYI, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2176.
(4) L. F. PHILIP et T. M. SUGDEN, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1804.
(5) P. GOUDMAND, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) F. C. FEHSENFELD, K. M. EVENSON et H. P. BROIDA, N. B. S. Report 8701, 1964, Cavité n° 5.
(7) Laboratoire de Spectroscopie moléculaire, Faculté des Sciences de Paris.
(8) L. W. BADER et E. A. OGRYZLO, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2926.
(9) D. NEUBERGER et A. B. DUNCAN, *J. Chem. Phys.*, 22, n° 10, 1954, p. 1693.
(10) A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2266.
(11) A. M. BASS et K. G. KESSLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 1223.

(O. D. et G. P. : *Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e;*
P. G. : *Service de Chimie physique, Faculté des Sciences de Lille, B. P. n° 36, Lille-Gare, Nord.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Greffage radiochimique procédant par un mécanisme ionique.* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro** et Mme **Anna-Maria Jendrychowska-Bonamour**, présentée par M. Georges Champetier.

On a réussi à greffer de l'isobutylène sur le poly(chlorure de vinyle) en irradiant à — 78 et à — 196° des films de PCV gonflés de monomère en présence de chloroforme. C'est le premier exemple connu d'un greffage radiochimique procédant par voie cationique. La réaction atteint un taux de greffage limite de 20 à 22 %. Les résultats suggèrent que la radiolyse du PCV conduit à des cations polymériques sur lesquels viennent se fixer les branches croissantes d'isobutylène.

On sait qu'on peut préparer des copolymères greffés en soumettant à des rayonnements ionisants un mélange intime d'un monomère vinylique B et du polymère à greffer A_n. Dans ces conditions les radicaux libres macromoléculaires qui proviennent de la radiolyse du polymère A_n, amorcent la polymérisation du monomère B en donnant naissance au copolymère greffé. Dans toutes les études qui ont paru jusqu'à présent la réaction procédait selon le mécanisme radicalaire décrit ci-dessus ([1]). On sait par ailleurs que l'irradiation d'un monomère vinylique peut conduire à une polymérisation ionique dans des conditions expérimentales appropriées. C'est ainsi qu'on a observé des *polymérisations cationiques* en irradiant certains monomères (styrène, α-méthylstyrène, butadiène, isobutylène) à basse température, la réaction étant spécialement favorisée en présence de solvants halogénés ([2]), ou encore des *polymérisations anioniques* avec l'acrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle irradiés à basse température en présence d'amines ou d'amides [([3]) à ([5])].

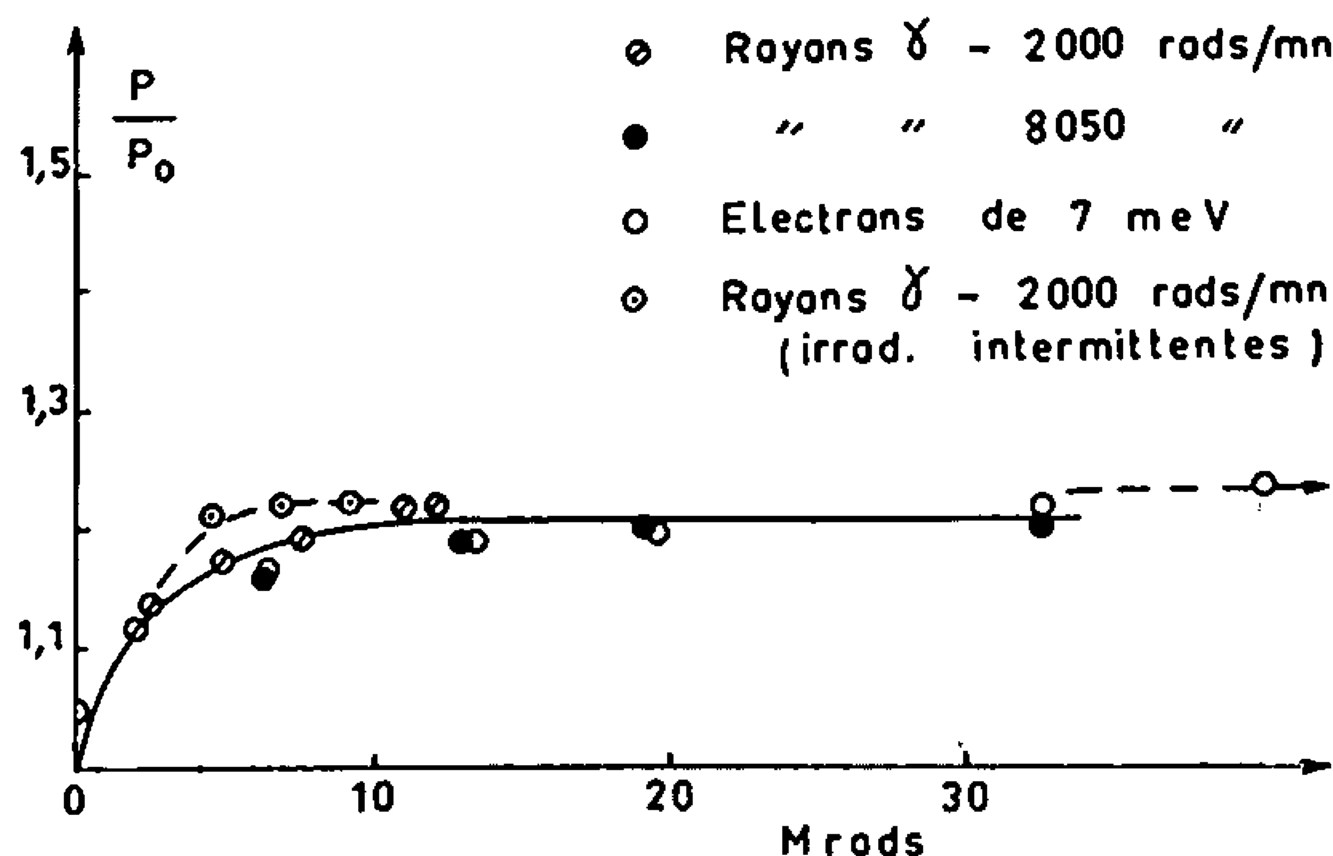
Or jusqu'à présent aucune réaction de greffage radiochimique n'a été décrite dans laquelle le mécanisme réactionnel serait ionique. Il est à noter que lorsqu'on refroidit à basse température un mélange intime d'un polymère et d'un solvant (ou d'un monomère) on obtient en général un verre. Des études antérieures de notre laboratoire ont montré que des polymérisations pouvaient avoir lieu dans des milieux vitreux irradiés et que le mécanisme de ces réactions était radicalaire ([6]) ou ionique ([7]) selon le système considéré. Nous avons également décrit des expériences de greffage à l'état vitreux à —78 et —196° mais pour ces réactions le mécanisme n'avait pas été précisé ([8]).

Remarquons que pour qu'un greffage ionique puisse avoir lieu il faut non seulement que le milieu réactionnel se prête à une propagation ionique mais encore que les chaînes croissantes se fixent sur l'ion macromoléculaire produit par radiolyse.

Afin de déterminer si le greffage radiochimique pouvait procéder par un mécanisme ionique nous avons choisi comme monomère l'isobutylène qui ne se polymérise que par voie cationique. Pour favoriser la réaction

nous l'avons réalisée dans un milieu halogéné, le poly(chlorure de vinyle) (PCV).

Des fragments de PCV non plastifié de 0,35 mm d'épaisseur étaient introduits dans des ampoules de verre renfermant 5 à 10 cm^3 de chloroforme préalablement séché sur tamis moléculaire. Les ampoules étaient dégazées par trois congélations et fusions successives. De l'isobutylène, séché sur tamis moléculaire, était dégazé puis distillé dans ces ampoules qui étaient ensuite scellées sous vide. On réalisait ainsi des solutions de 20 à 40 % d'isobutylène dans le chloroforme. Ce dernier solvant gonfle le PCV et facilite la pénétration de l'isobutylène. Les ampoules étaient maintenues pendant 16 h à 25° pour assurer le gonflement à saturation des films de PCV, puis elles étaient refroidies à —78° dans la neige carbo-



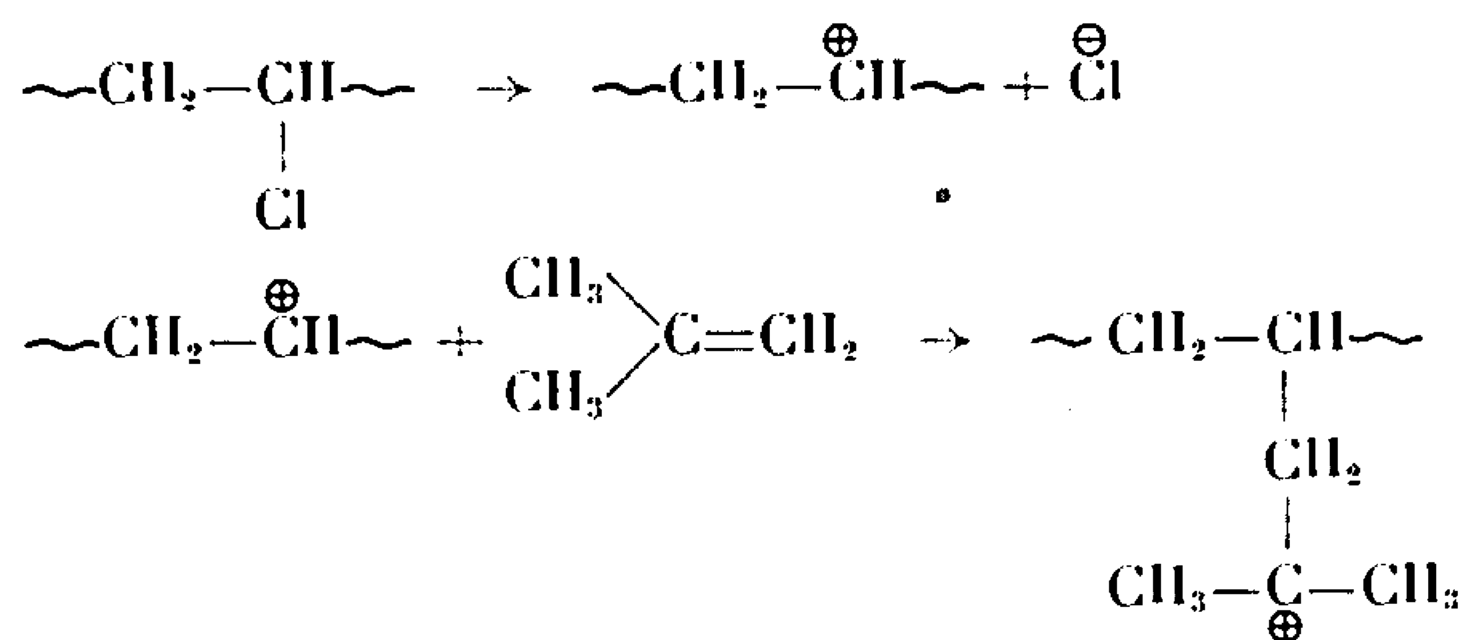
nique ou à —196° dans l'azote liquide et irradiées. Trois dispositifs ont été employés pour les irradiations : 1° les rayons γ émis par la source de 1000 Ci de cobalt 60 du laboratoire à une intensité de 2 000 rad/mn; 2° les rayons γ de la source de 10 000 Ci de cobalt 60 de la Compagnie française de Raffinage à Harfleur, avec une intensité de 8 050 rad/mn; 3° des électrons de 7 MeV produits par l'accélérateur C.I.R.C.E. du centre d'irradiation de la S.R.T.I. à Corbeville; dans ce dernier cas les échantillons défilaient sous le faisceau électronique à raison de 50 cm/mn; la dose était de 6,5 Mrad à chaque passage.

Les résultats sont rassemblés sur la figure qui représente l'influence de la dose sur le taux de greffage du PCV irradié à —78° dans un mélange de 25 % d'isobutylène et 75 % de chloroforme. On voit que la réaction progresse d'abord rapidement, puis plus lentement. Un taux de greffage limite est atteint après une dose de 8 à 10 Mrad qui correspond à une augmentation de poids du film de 20 à 22 %. Quelques essais ont été effectués avec des irradiations intermittantes : les ampoules étaient soumises à des doses successives de 2,2 Mrad à —78° séparées par des temps de repos pendant lesquels les échantillons étaient réchauffés à la température

ordinaire. Dans ces conditions le taux de greffage limite était atteint pour une dose plus petite, de l'ordre de 4 Mrad, mais sa valeur absolue était semblable à la limite atteinte en irradiation continue (courbe en tirets sur la figure). Ce résultat montre que l'arrêt de la réaction n'est pas dû à la consommation totale du monomère présent dans le film mais peut-être à la formation d'un inhibiteur (le diisobutylène?) comme cela a été signalé lors de la polymérisation radiochimique de l'isobutylène ([2]). Les points expérimentaux sur la figure montrent que pour une dose donnée le greffage ne dépend pratiquement pas de l'intensité du rayonnement. Nous avons par ailleurs trouvé que les taux de greffage étaient les mêmes pour des solutions chloroformiques renfermant 20, 25 et 40 % d'isobutylène. Enfin, des irradiations conduites à -196° ont donné les mêmes taux de greffage qu'à -78° tandis que des irradiations à 20° ne donnaient lieu à aucun greffage.

Quelques films greffés ont été dissous dans le tetrahydrofuranne. On a ainsi obtenu des solutions laiteuses comme on en rencontre fréquemment avec les copolymères greffés. On peut donc conclure que l'isobutylène est effectivement greffé sur le PCV dans cette réaction.

Les résultats précédents montrent que le greffage radiochimique peut procéder par un mécanisme ionique lorsque les conditions expérimentales sont convenablement choisies. Le fait que des branches de polyisobutylène soient fixées sur le PCV indique que l'isobutylène réagit avec des cations du PCV en se combinant chimiquement au polymère tronc. On pourrait par exemple imaginer pour l'amorçage la suite des réactions suivantes :



On aurait donc ici la preuve expérimentale de la formation de cations dans un polymère irradié et de la réaction de ces cations avec une oléfine en milieu condensé.

Ce travail a bénéficié d'une Convention avec la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique dans le cadre des Actions concertées en Chimie macromoléculaire.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New-York, 1962, chap. XII, p. 596-691.

([2]) S. H. PINNER, *Cationic Polymerization Induced by High Energy Radiation* dans *The Chemistry of Cationic Polymerization*, édité par P. H. PLESCH, Pergamon Press, 1963, p. 611-671.
([3]) S. OKAMURA, K. HAYASHI et M. NISHII, *Isotopes and Radiation* (Tokyo) 3, 1960, p. 344.
([4]) L. P. MEZHIROVA, A. P. SHEINKER et A. D. ABKIN, *Vysokomol. Soed.*, 3, 1961, p. 99.
([5]) L. P. MEZHIROVA, Z. SMIGASEVICH, A. P. SHEINKER et A. D. ABKIN, *Vysokomol. Soed.*, 5, 1963, p. 473.
([6]) A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 914.
([7]) A. CHAPIRO et L. PEREC, *Comptes rendus*, 264, 1967, série C, p. 285.
([8]) A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *Comptes rendus*, 262, 1966, série C, p. 1132.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S., place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chélates simples et mixte du cadmium avec l'éthylènediamine et la diéthylènetriamine.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Scharff** et **Michel R. Pâris**, transmise par M. Georges Champetier.

Après avoir reprécisé, pour les conditions expérimentales choisies, les constantes d'ionisation des ions éthylènediammonium et diéthylènetriammonium ainsi que les constantes de stabilité ionique des complexes simples formés par les deux coordinats envisagés avec le cadmium, les auteurs démontrent l'existence d'une espèce mixte [Cd en den]$^{++}$ dans des solutions contenant ces trois constituants et déterminent, par des mesures potentiométriques, sa constante de stabilité qui s'exprime par : $\log\beta_{11} = 12,54$.

Dans le cadre d'une étude de la chélation mixte, nous n'avions considéré jusqu'à présent [1] que le cas de systèmes formés par un ion métallique tétracoordiné par deux agents complexants bidentés. Nous abordons dans la présente Note la détermination des constantes de stabilité ionique des complexes formés par le cadmium, manifestant généralement une coordinence de six, avec, d'une part un coordinat bidenté : l'éthylènediamine (en), et d'autre part un coordinat tridenté : la diéthylènetriamine (den).

Pour ce faire nous avons utilisé la méthode analytique de Näsänen, Merilainen et Lukkari [2] basée sur la seule mesure du pH ainsi qu'une variante consistant à utiliser les mesures simultanées du pH et du pCd. Dans ce dernier cas, nous disposions d'une donnée expérimentale supplémentaire dont la précision assurait la sécurité des résultats obtenus par la seule mesure du pH suivie d'une exploitation mathématique complexe nécessitant l'emploi d'un calculateur électronique.

Nos déterminations sont effectuées dans les conditions précédemment utilisées, c'est-à-dire à 25°C et à force ionique constante ($NaNO_3$.0,5 M).

1. Les constantes d'ionisation. — Les constantes d'ionisation des ions éthylènediammonium et diéthylènetriammonium ont été obtenues en neutralisant par la soude des solutions nitriques des deux agents chélatants. Les courbes de neutralisation permettent d'obtenir le nombre moyen $\bar{p}$ de protons liés au coordinat et l'exploitation de la fonction $\bar{p} = f(-\log[H^+])$ par la méthode des moindres carrés conduit aux résultats suivants :

— éthylènediamine :

$$pK_2^H = 7,39; \qquad pK_1^H = 10,18;$$

— diéthylènetriamine :

$$pK_3^H = 4,59; \qquad pK_2^H = 9,24; \qquad pK_1^H = 10,03.$$

2. Les systèmes simples. — Il importait de redéterminer pour nos conditions expérimentales, les constantes de stabilité ionique des espèces simples Cd $(en)_n^{++}$ ($n = 1, 2, 3$) et Cd$(den)_n^{++}$ ($n = 1, 2$). Ces différentes espèces se formant dans des zones de pH où la détermination de la concentration en ions hydrogène est très précise, nous avons utilisé la méthode

classique de Bjerrum [3] par neutralisation à la soude de solutions acides contenant l'ion métallique et le coordinat avec différents rapports entre les constituants. Ces résultats conduisent à la courbe de formation dont l'exploitation par la méthode des moindres carrés permet de déduire les constantes suivantes :

Pour le système $Cd\,(en)_n^{++}$:

$$\log\beta_{01}=5,69;\qquad \log\beta_{02}=10,36\qquad \text{et}\qquad \log\beta_{03}=12,80$$

et pour le système $Cd(den)_n^{++}$:

$$\log\beta_{10}=8,05\qquad \text{et}\qquad \log\beta_{20}=13,84$$

3. Le système mixte cadmium-éthylènediamine-diéthylènetriamine. — Nous signalerons tout d'abord que des complexes semblables ont été isolés à l'état solide par Bosnich et Dwyer [4] qui ont préparé les complexes du type $[CoXenden]^{++}$, où X = Cl, Br, I, SCN et NO_3. D'autre part, des études récentes [5] ont été effectuées dans le but de déterminer les constantes de stabilité ionique des complexes du type CuXY, X et Y représentant des diamines aliphatiques.

Dans le cas où l'ion métallique étudié est le cadmium, le fait d'introduire en solution un coordinat bidenté et un coordinat tridenté permet de supposer que la seule espèce mixte susceptible de se former est l'espèce $[Cd\,en\,den]^{++}$. Si l'on effectue alors des titrages à la soude de solutions contenant l'ion métallique et les deux coordinats, il est possible d'écrire les quatre équations :

$$[H]_T-B=[den]\left(\frac{3[H]^3}{K_1^{H}K_2^{H}K_3^{H}}+\frac{2[H]^2}{K_1^{H}K_2^{H}}+\frac{[H]}{K_1^{H}}\right)+[en]\left(\frac{2[H]^2}{K_1'^{H}K_2'^{H}}+\frac{[H]}{K_1'^{H}}\right)+[H]-[OH],$$

$$[den]_T=[den]\left(1+\frac{[H]}{K_1^{H}}+\frac{[H]^2}{K_1^{H}K_2^{H}}+\frac{[H]^3}{K_1^{H}K_2^{H}K_3^{H}}\right)+\sum_{n=1}^{n=2}n\beta_{n0}[Cd][den]^n+\beta_{11}[Cd][den][en],$$

$$[en]_T=[en]\left(1+\frac{[H]}{K_1'^{H}}+\frac{[H]^2}{K_1'^{H}K_2'^{H}}\right)+\sum_{n=1}^{n=3}n\beta_{n0}[Cd][en]^n+\beta_{11}[Cd][den][en],$$

$$[Cd]_T=[Cd]+\sum_{n=1}^{n=2}\beta_{n0}[Cd][den]^n+\sum_{n=1}^{n=3}\beta_{0n}[Cd][en]^n+\beta_{11}[Cd][den][en].$$

dans lesquelles $[H]_T$ représente la concentration totale en ions hydrogène et B la concentration de la base ajoutée au point considéré.

Il reste alors à résoudre le système de quatre équations afin de déterminer les quatre inconnues [en], [den], [Cd], β_{11} représentant respectivement les concentrations en agents chélatants et en cadmium libres et la constante de stabilité cherchée qui s'exprime par

$$\beta_{11}=\frac{[Cd\,en\,den]}{[Cd][en][den]}.$$

A vrai dire ce procédé n'est valable que si l'on connaît de façon certaine la formule du ou des complexes mixtes pouvant éventuellement se former, faute de quoi les équations écrites comportent une part d'incertitude. Il importait donc de montrer que l'hypothèse concernant l'existence de la seule espèce mixte $[\text{Cd en den}]^{++}$ était valable. C'est pourquoi nous avons vérifié, par les mesures de pH, que pour différents rapports de réactifs engagés, la résolution du système d'équation conduit à des valeurs identiques de β_{11}; puis par des mesures simultanées de pH et de pCd, que la courbe expérimentale $\text{pCd} = f(\text{pH})$ coïncidait avec la courbe calculée en admettant l'hypothèse émise, ce qui implique la validité de cette dernière.

a. Mesure du pH. — En possession de la seule concentration en ions hydrogène, il nous était possible de résoudre le système d'équations. En effet, ces relations peuvent se mettre sous la forme :

$$\alpha_1[\text{den}]^4 + \alpha_2[\text{den}]^3 + \alpha_3[\text{den}]^2 + \alpha_4[\text{den}] + \alpha_5 = 0.$$

Cette équation est résolue par la méthode de Bairstow à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1620. La connaissance de [den] conduit alors à [en], [Cd] et β_{11}.

Rapport	1-1-1 (Cd-en-den).........	$\log \beta_{11} = 12,50$
»	1-2-1 (Cd-en-den).........	$\log \beta_{11} = 12,57$
»	1-1-2 (Cd-en-den).........	$\log \beta_{11} = 12,58$

b. Mesures du pH et du pCd. — Nous avons également mesuré en même temps que le pH, le pCd à l'aide d'une électrode à amalgame de cadmium préparé par dissolution sous courant d'azote désoxygéné, de cadmium 99,999 % dans du mercure tri-distillé. Cet amalgame était maintenu continuellement sous atmosphère d'azote pour éviter son oxydation par l'air. Dans ces conditions nous avons obtenu des mesures reproductibles et des potentiels d'électrode stables. Le système d'équations, plus facile à résoudre, se ramène à une relation du type :

$$\beta_1[\text{den}]^3 + \beta_2[\text{den}]^2 + \beta_3[\text{den}] + \beta_4 = 0$$

qui permet de déterminer [den] puis [en] et β_{11}.

Les résultats pour les trois rapports envisagés sont :

Rapport	1-1-1....................	$\log \beta_{11} = 12,54$
»	1-2-1....................	$\log \beta_{11} = 12,54$
»	1-1-2....................	$\log \beta_{11} = 12,51$

On peut ainsi conclure que dans nos conditions expérimentales et dans la zone de pH étudiée ($6,5 < \text{pH} < 10$), il se forme l'espèce mixte $[\text{Cd en den}]^{++}$ dont la constante de stabilité ionique est $\log \beta_{11} = 12,54$ (valeur moyenne de nos déterminations).

Remarquons enfin que le chélate dissymétrique se forme de préférence aux espèces simples symétriques, en accord avec les observations anté-

rieures rappelées dans notre précédent Mémoire ([1]). Caractérisant en effet par

$$\log \chi_{11} = 2 \log \beta_{11} - (\log \beta_{20} + \log \beta_{02})$$

la formation du mixte à partir des simples, nous trouvons dans le cas présent $\log \chi_{11} = 0{,}88$.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

([1]) J. P. SCHARFF et M. R. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1782.

([2]) R. NÄSÄNEN, P. MERILAINEN et S. LUKKARI, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 2384.

([3]) J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in aqueous solution*, P. Haase and Son, Copenhague, 1941.

([4]) B. BOSNICH et F. P. DWYER, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 2045.

([5]) R. NÄSÄNEN et M. KOSKINEN, *Suomen Kemistilehti*, B 40, 1967, p. 23.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Variation du rapport des acides ortho et parahydroxybenzoïques formés lors de la carbonatation des cinq phénates alcalins.* Note (*) de Mlle Marie-Françoise Berny et M. Robert Perrin, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la réaction de carbonatation des cinq phénates alcalins, à différentes températures, montre que le rapport des pourcentages des acides ortho et parahydroxybenzoïques formés décroît de façon continue lorsqu'on passe du lithium au césium. On peut penser que l'effet stérique intervient d'une façon prépondérante dans ces réactions gaz-solide. Certains effets électriques peuvent être aussi considérés.

Les phénates alcalins soumis à l'action de l'anhydride carbonique sous pression conduisent, d'une part, à l'acide orthohydroxybenzoïque ou acide salicylique, d'autre part, à l'acide parahydroxybenzoïque. De nombreux travaux, postérieurs à ceux de Kolbe et de Schmitt, ont montré la formation presque exclusive d'acide salicylique avec le phénate de sodium et d'un mélange des acides ortho et parasubstitués avec le phénate de potassium.

Il semble donc que la nature du métal alcalin mis en jeu joue un rôle très important dans l'orientation du groupe carboxyle.

Nous avons donc effectué des expériences de carbonatation avec les cinq phénates alcalins que nous avons préparés à l'état pur [(1), (2)]; nous avons opéré à trois températures différentes : 100, 150 et 200°C, sous pression constante d'anhydride carbonique égale à 60 atm environ.

Afin que soit assuré un très bon contact gaz-solide, les phénates mis en réaction sont finement pulvérisés et placés en couche mince dans un réacteur fixé horizontalement à l'intérieur d'une étuve maintenue à température constante.

La durée des expériences est de 4 h dans tous les cas.

Le dosage des acides hydroxybenzoïques en présence de phénol et des sels alcalins de ces composés a été réalisé par spectrophotométrie ultraviolette (3), avec une précision généralement supérieure à 2,5 %.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Il apparaît tout d'abord qu'il est possible de faire correspondre un taux de transformation déterminé à des conditions expérimentales données bien qu'on ait affaire à une réaction gaz-solide. A l'échelle macroscopique, la réaction s'effectue de la même façon en tout point du milieu. En effet, si après deux expériences identiques, on dose, pour l'une, la totalité de l'échantillon et, pour l'autre, une faible fraction des produits, on obtient les mêmes résultats. Les résultats sont encore identiques pour des échantillons de phénates provenant de différentes préparations. Nous définissons donc le taux de transformation comme le rapport du nombre de molécules d'acides formées au nombre total de molécules de phénate mises en jeu.

Une conclusion, très probablement en étroite relation avec le mécanisme de la réaction de Kolbe-Schmitt, est la suivante : le rapport des pourcentages

TABLEAU I.

Comparaison des taux de transformation en acides hydroxybenzoïques obtenus à partir des cinq phénates alcalins, à différentes températures.

Température (°C).	Phénate de	Taux de transformation (%).	% en acides hydroxybenzoïques. Isomère ortho.	Isomère para.	% acide ortho / % acide para
100	lithium	0	0	0	–
	sodium	32	28	4	7
	potassium	7	5	2	2,5
	rubidium	0	0	0	–
	césium	0	0	0	–
150	lithium	5	5	~0,2	~25
	sodium	22	18	4	4,5
	potassium	69	38	31	1,2
	rubidium	31	16	15	1,0
	césium	28	8	20	0,4
200	lithium	34	31	3	10,3
	sodium	85	73	12	6,1
	potassium	80	46	34	1,35
	rubidium	83	38,5	44,5	0,9
	césium	65	19	46	0,4

d'acides ortho et parahydroxybenzoïques formés diminue lorsqu'on passe du lithium au césium. Nous pensons que l'effet stérique est le facteur déterminant. Au fur et à mesure que le métal alcalin devient plus encombrant, la substitution se fait préférentiellement en para. En effet, la réaction ayant lieu entre un gaz et un solide, les effets d'encombrement doivent intervenir au maximum. Il est difficile de préciser plus complètement l'interaction des molécules gazeuses avec la phase solide des phénates car la structure cristalline de ces derniers n'est pas connue.

Du point de vue électrique il est possible de dire, comme le font Morton et Letsinger (4) qu' « à l'état solide ou dans un milieu non dissociant, la polarisabilité de la liaison oxygène métal varie avec la polarisabilité du cation, ce qui laisse supposer que l'effet électromère augmentera dans la série $N(C_2H_5)_4O < LiO < NaO < KO < RbO < CsO$ ». On pourrait penser alors que plus cet effet est important, plus il intéresserait la position para par rapport à la position ortho.

(*) Séance du 16 août 1967.

(1) M. F. Berny et R. Perrin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1967, p. 1013.
(2) M. F. Berny, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 141.
(3) N. Balme, *Diplôme d'Études supérieures*, Lyon, juin 1967.
(4) A. A. Morton et R. L. Letsinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1537.

(Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition des phényl et phénylchlorogermanes sur quelques cétones α et γ-éthyléniques.* Note (*) de MM. Jacques Satgé, Pierre Rivière et Michel Lesbre, transmise par M. Henri Normant.

Les phénylchlorogermanes s'additionnent sous catalyse radicalaire ou sous simple effet thermique sur la double liaison carbone-carbone des cétones α et γ-éthyléniques.

L'encombrement stérique autour de la double liaison éthylénique oriente l'addition du triphénylgermane sur le groupement carbonyle de la méthyl-2 heptène-2 one-6 et de l'oxyde de mésityle (addition 1-4).

Nous avons récemment montré que les additions des phényl- et phénylhalogénogermanes sur la double liaison carbone-carbone des alcènes-1 et sur le groupement carbonyle des aldéhydes et cétones saturés étaient du type radicalaire (¹).

Nous avons étendu cette étude au cas des cétones α et γ-éthyléniques.

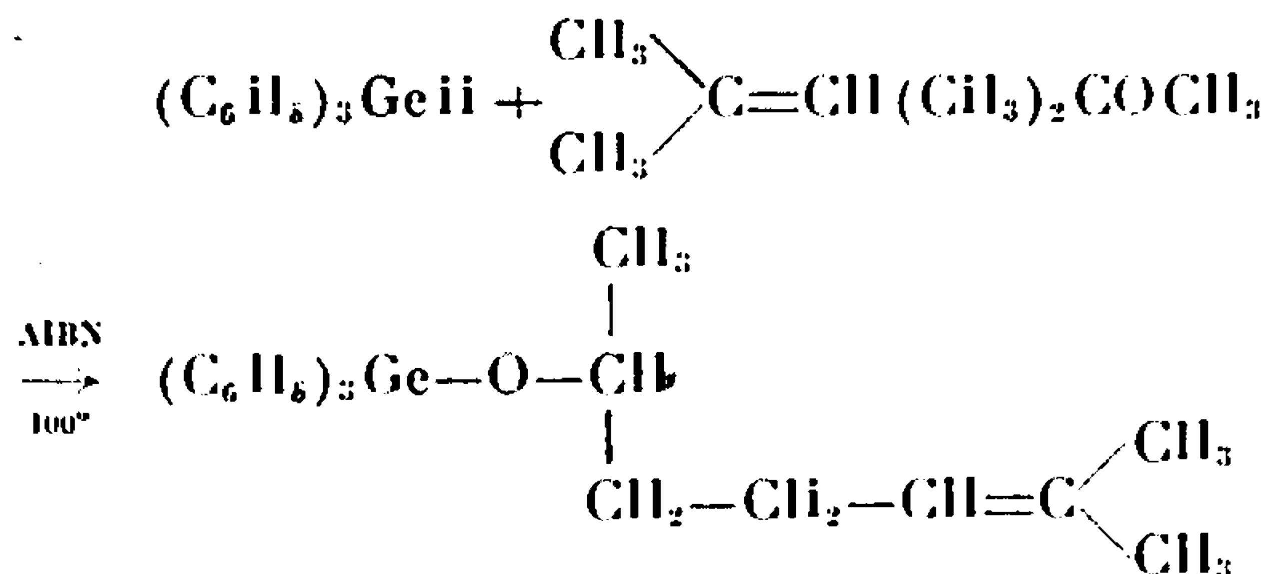
A. Cétones γ-éthyléniques. — Nous avons observé l'addition exclusive des trois monohydrures $(C_6H_5)_3GeH$, $(C_6H_5)_2ClGeH$, $(C_6H_5)Cl_2GeH$ sur la double liaison éthylénique de l'hexène-1 one-5 en présence d'azobis isobutyronitrile avec formation du dérivé d'addition linéaire,



$$\Sigma_3GeH + CH_2{=}CH-(CH_2)_2COCH_3 \rightarrow \Sigma_3Ge(CH_2)_4COCH_3.$$

Spectre infrarouge : disparition totale des bandes $>C{=}C<$ (1620 cm⁻¹) et Ge—H (2 030-2120 cm⁻¹), bande C=O à 1720 cm⁻¹ inchangée.

Par contre, dans le cas de la méthyl-2 heptène-2 one-6 l'encombrement stérique autour de la double liaison éthylénique oriente l'addition du triphénylgermane sur le groupement carbonyle

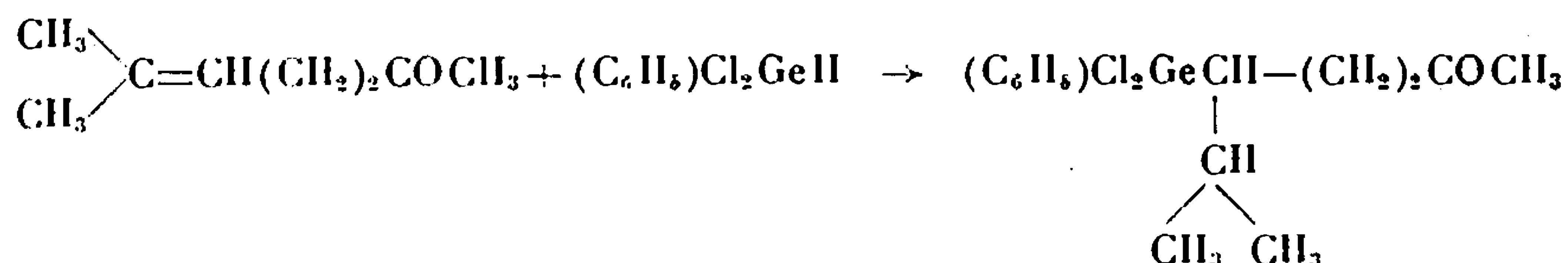


$$(C_6H_5)_3GeH + \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C{=}CH(CH_2)_2COCH_3 \xrightarrow[100°]{AIBN} (C_6H_5)_3Ge-O-\underset{CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2}{\overset{CH_3}{CH}}$$

Spectre infrarouge : bande $>Ge-O-C<$ à 1065 cm⁻¹ : disparition du C=O à 1720 cm⁻¹ et du Ge—H à 2 030 cm⁻¹.

Les phénylchlorogermanes $(C_6H_5)_2(Cl)GeH$ et $(C_6H_5)Cl_2GeH$ à groupement germanié moins volumineux s'additionnent sur la double liaison

carbone-carbone mais le radical Σ_3Ge vient se fixer sur le carbone 3 stériquement moins encombré,

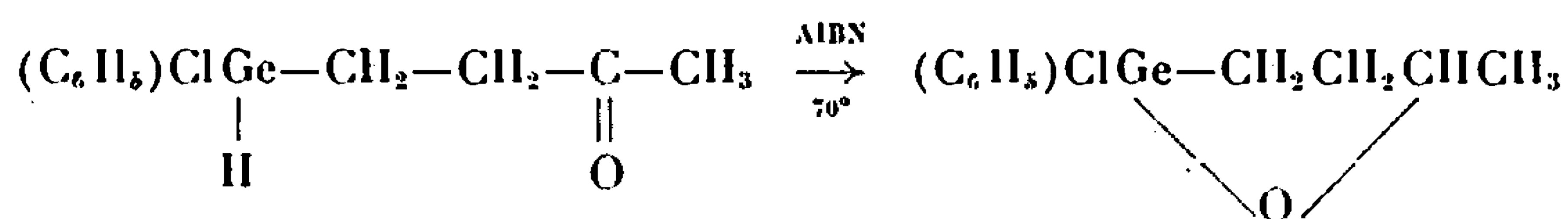


Le spectre R. M. N. de ces dérivés fait apparaître un signal unique pour le groupe méthyl adjacent au C=O, $\delta = 2{,}0.10^{-6}$ (ce qui exclut l'addition sur le carbonyle) et les signaux caractéristiques du groupement isopropyl sous forme de deux doublets à $\delta = 0{,}9$ et $1{,}03.10^{-6}$.

B. CÉTONES α-ÉTHYLÉNIQUES. — 1° *Vinylméthylcétone*. — Le triphénylgermane s'additionne thermiquement sur la double liaison de la vinylméthylcétone avec un rendement de 53 % [2].

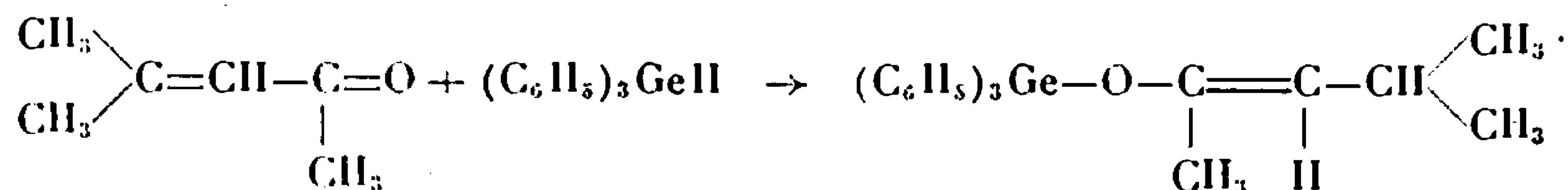
Des réactions du même type ont été observées avec les phénylchlorogermanes : $(C_6H_5)_2ClGeH$ sous irradiation ultraviolette et $(C_6H_5)Cl_2GeH$ sans catalyseur.

Il convient de signaler une réaction particulière des dihydrures : le dérivé de monoaddition du phénylchlorogermane $(C_6H_5)ClGeH_2$ conduit par addition intramoléculaire du Ge—H sur le carbonyle à un hétérocycle à liaison Ge—O—C,



2° *Oxyde de mésityle*. — Nous avons observé à assez haute température (180°) et en présence d'AIBN, une addition de type -1-4 du triphénylgermane avec formation d'un énoxygermane sous les deux formes *cis* et *trans*.

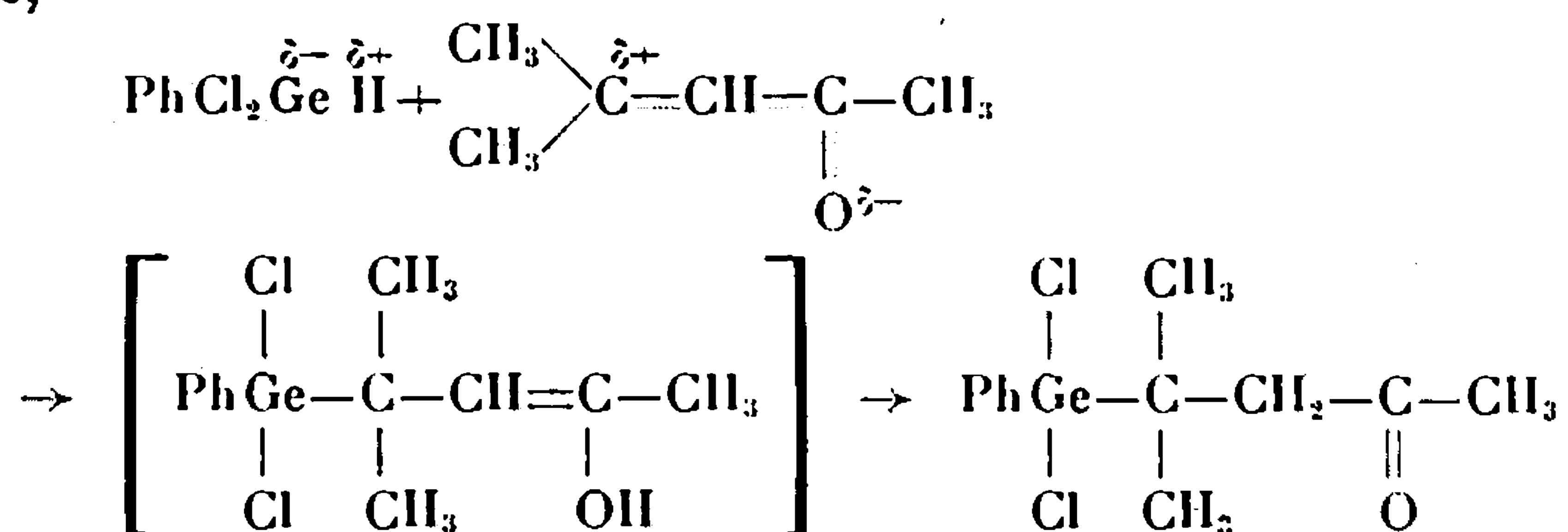
Du fait de l'encombrement stérique, le radical triphénylgermyl se porte sur l'oxygène,



Le spectre R. M. N. montre deux doublets, signaux du proton éthylénique des deux formes géométriques : l'un centré à $\delta = 4{,}62.10^{-6}$ ($J_{H-C-CH} = 9{,}5$ c/s) et l'autre à $\delta = 4{,}32.10^{-6}$ ($J_{HC-CH} = 9$ c/s).

Le phényldichlorogermane s'additionne sans catalyseur sur la double liaison éthylénique. La réaction suivie en R. M. N. montre qu'il s'agit

en fait d'une addition 1-4 avec passage par une forme énolique transitoire,



Nous avons observé que le trichlorogermane donne avec l'oxyde de mésityle une réaction d'addition du même type.

TABLEAU

	É (°C/mm).	F (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Rdt (%).
$(C_6H_5)_3Ge(CH_2)_4COCH_3$	–	95	–	–	92
$(C_6H_5)_3Ge—O—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH{=}C(CH_3)_2$	$164/10^{-3}$	–	1,5780	–	82
$(C_6H_5)_3Ge—O—C(CH_3){=}CH—CH(CH_3)_2$	$148/5.10^{-3}$	–	1,5832	–	60
$(C_6H_5)_2ClGe(CH_2)_4COCH_3$	$155/5.10^{-3}$	–	1,5710	1,2531	90
$(C_6H_5)_2ClGe—CH[CH(CH_3)_2](CH_2)_2COCH_3$	$148/5.10^{-3}$	–	1,5720	1,2327	78
$(C_6H_5)_2ClGe(CH_2)_2COCH_3$	$140/3.10^{-3}$	–	1,5890	1,3244	66
$(C_6H_5)Cl_2Ge(CH_2)_2COCH_3$	$124/10^{-3}$	–	1,5400	1,3375	95
$(C_6H_5)Cl_2Ge—CH[CH(CH_3)_2](CH_2)_2COCH_3$	$122/10^{-2}$	–	1,5450	1,3130	80
$(C_6H_5)Cl_2Ge—CH_2—CH_2COCH_3$	$108/10^{-2}$	–	1,5635	1,4483	70
$(C_6H_5)Cl_2Ge—C(CH_3)_2—CH_2—COCH_3$	–	67	–	–	80
$Cl_3Ge—C(CH_3)_2—CH_2—COCH_3$	–	46	–	–	90
$(C_6H_5)GlGe—CH_2—CH_2—CHCH_3$ (Ge—O—CH cycle)	77/0,2	–	1,5400	1,2058	35

(*) Séance du 7 août 1967.

(1) P. RIVIÈRE et J. SATGÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) M. C. HENRY et M. F. DOWNEY, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 2299.

(*E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation de couches minces de* Cu_2O *sans support.*

Note (*) de MM. **Alfred Goltzene**, **Claude Schwab** et **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Lecomte.

Préparation des lames minces de cuprite sans support. On oxyde une couche mince de cuivre à basse température. Étude des lames obtenues au microscope électronique et au spectroscope optique.

Jusqu'à présent, les couches minces de Cu_2O ont été préparées par oxydation de films de cuivre déposés par évaporation sous vide sur des lames de silice fondue, dans des conditions bien définies [1]. Pour éviter les tensions internes lors des changements de température, dues à la différence des coefficients de dilatation de la couche et de son support, en particulier par refroidissement à la température de l'hélium liquide,

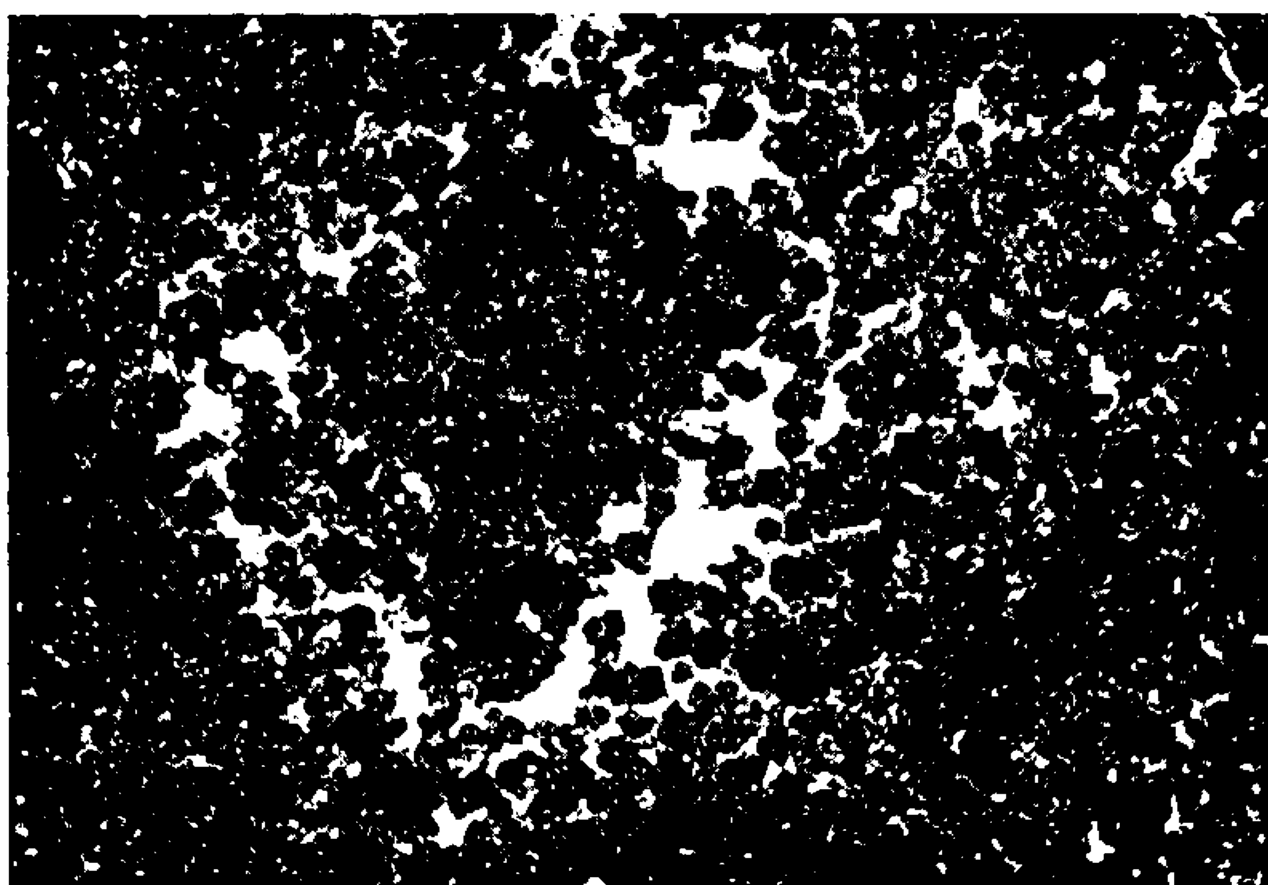


Fig. 1. — Micrographie d'une couche mince de Cu_2O (G × 28 000.)

il est souhaitable de disposer de couches sans support. Cet effet des tensions élastiques a été étudié en particulier pour les spectres excitoniques de Cu_2O par Grun, Sieskind et Nikitine [2].

Nous décrirons ici une méthode de préparation des couches minces polycristallines de Cu_2O.

Préparation. — On oxyde à température ambiante une couche mince de cuivre. Cette couche est obtenue par condensation de cuivre sur un support de NaCl monocristallin, obtenu par clivage, dans une enceinte à 10^{-5} torr.

Il faut éviter de chauffer la lame-support à plus de 50°C, sinon la diffusion de cuivre est très rapide à l'intérieur de NaCl ([3]).

Ensuite le support est introduit lentement dans l'eau distillée et la couche de cuivre flotte à la surface de l'eau après dissolution du support.

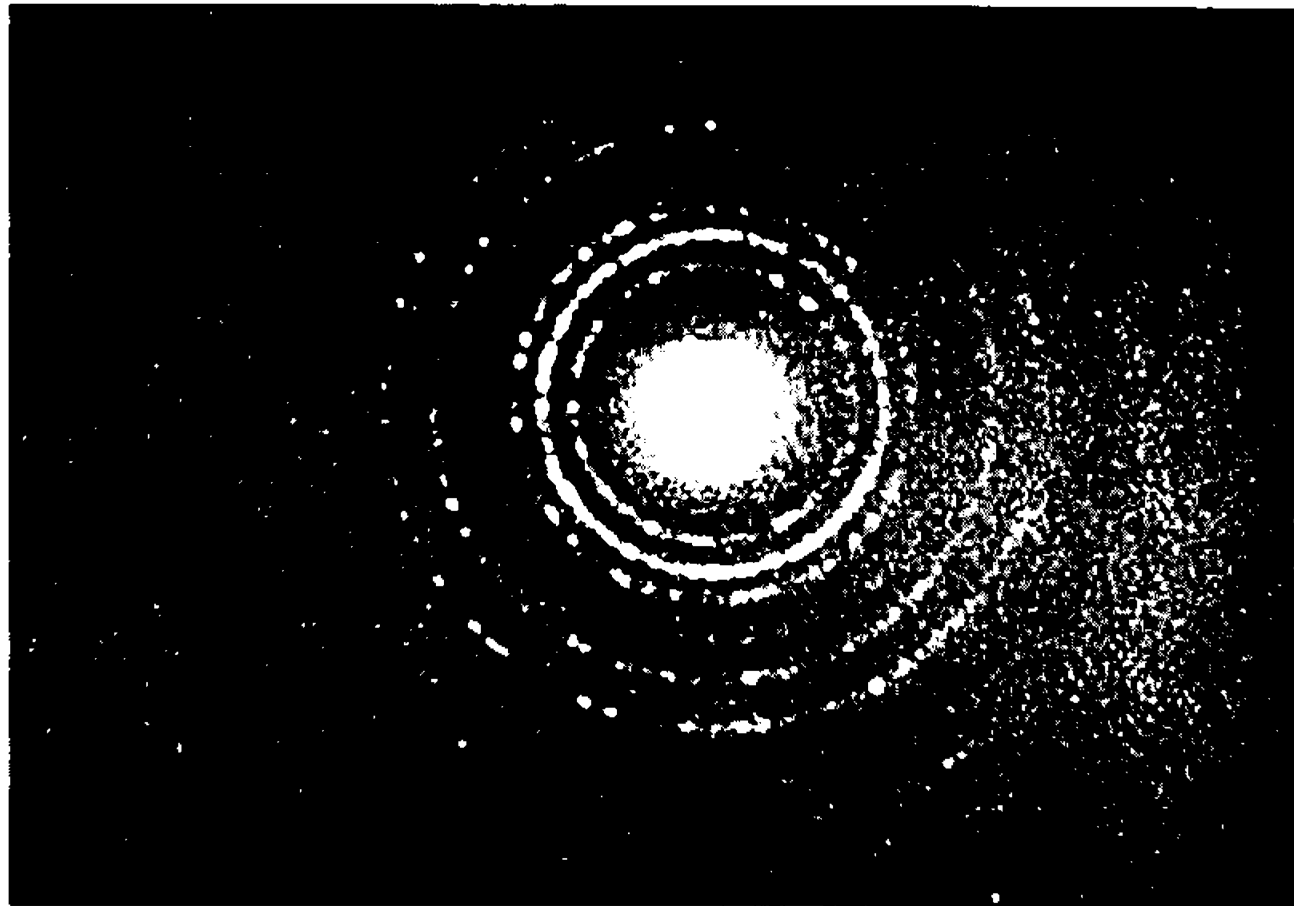


Fig. 2. — Diagramme de diffraction électronique sur une couche mince de Cu_2O.

Il se produit alors une oxydation assez rapide de la couche mince. Cette oxydation se fait en quelques jours pour une épaisseur de 1 μ à 20°C et à l'air. Les limites de la partie oxydée sont faciles à voir, la cuprite présentant une couleur jaune clair pour ces épaisseurs. Ces couches sont

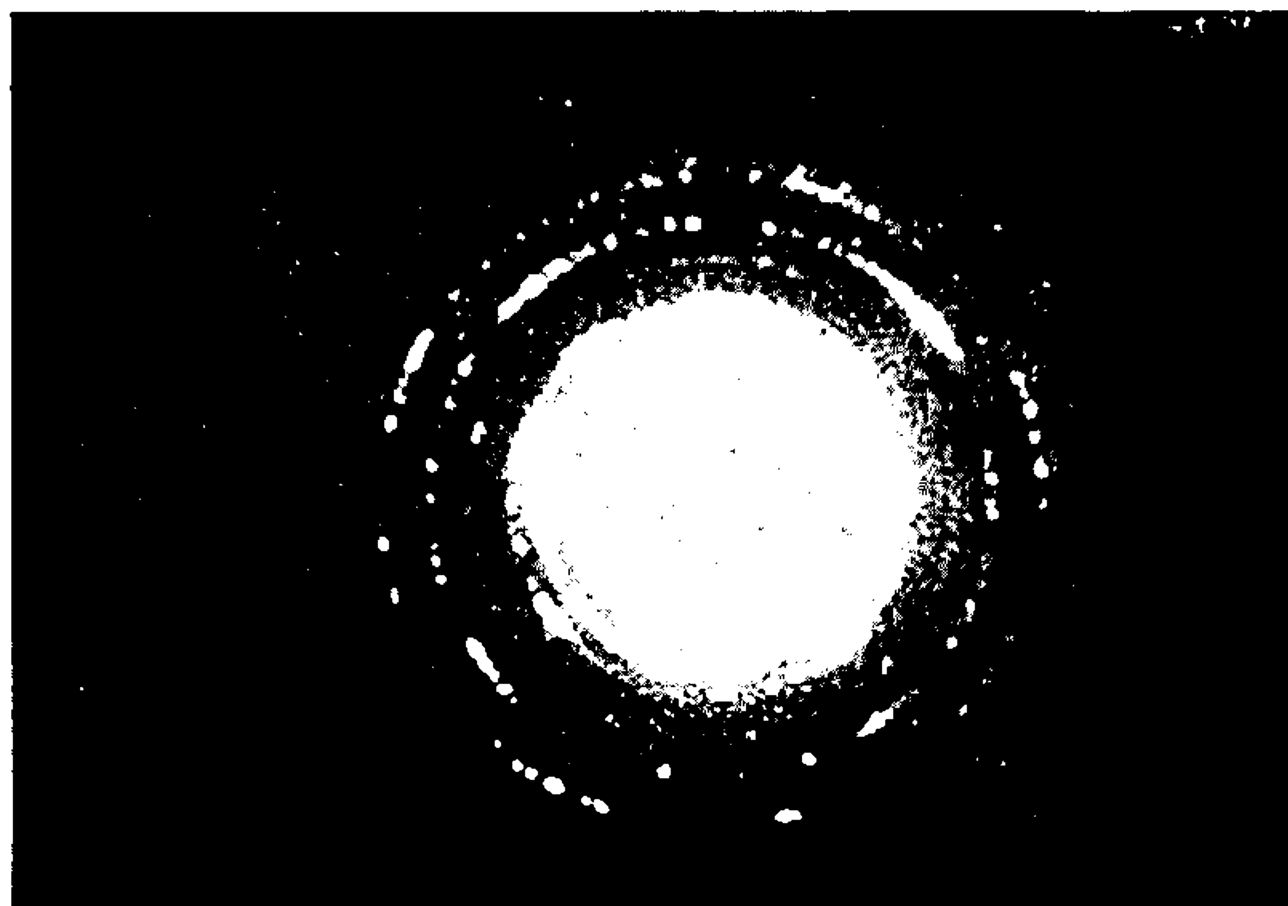


Fig. 3. — Diagramme de diffraction électronique sur une couche mince avec une légère orientation préférentielle.

suffisamment résistantes pour pouvoir être récupérées sur des grilles de microscope électronique, même pour des épaisseurs inférieures à 500 Å.

Nous avons donc examiné les couches obtenues au microscope électronique pour définir la grosseur des grains et vérifier la structure cristalline par diffraction électronique. La figure 1 représente une micrographie d'une

telle couche. La dimension moyenne des cristallites se situe entre 1000 et 300 Å.

Sur les clichés de diffraction (*fig.* 2 et 3), nous avons pu vérifier d'une part que nous avions bien la succession des plans (*hkl*) de Cu_2O et, d'autre part, la distance réticulaire $a_0 = 4{,}32$ Å était en bon accord avec la valeur 4,28 Å trouvée dans les tables A. S. T. M. Néanmoins, on pourrait s'attendre à un paramètre légèrement plus grand pour de très petits cristaux à parois libres, ce qui a été mis en évidence pour les métaux.

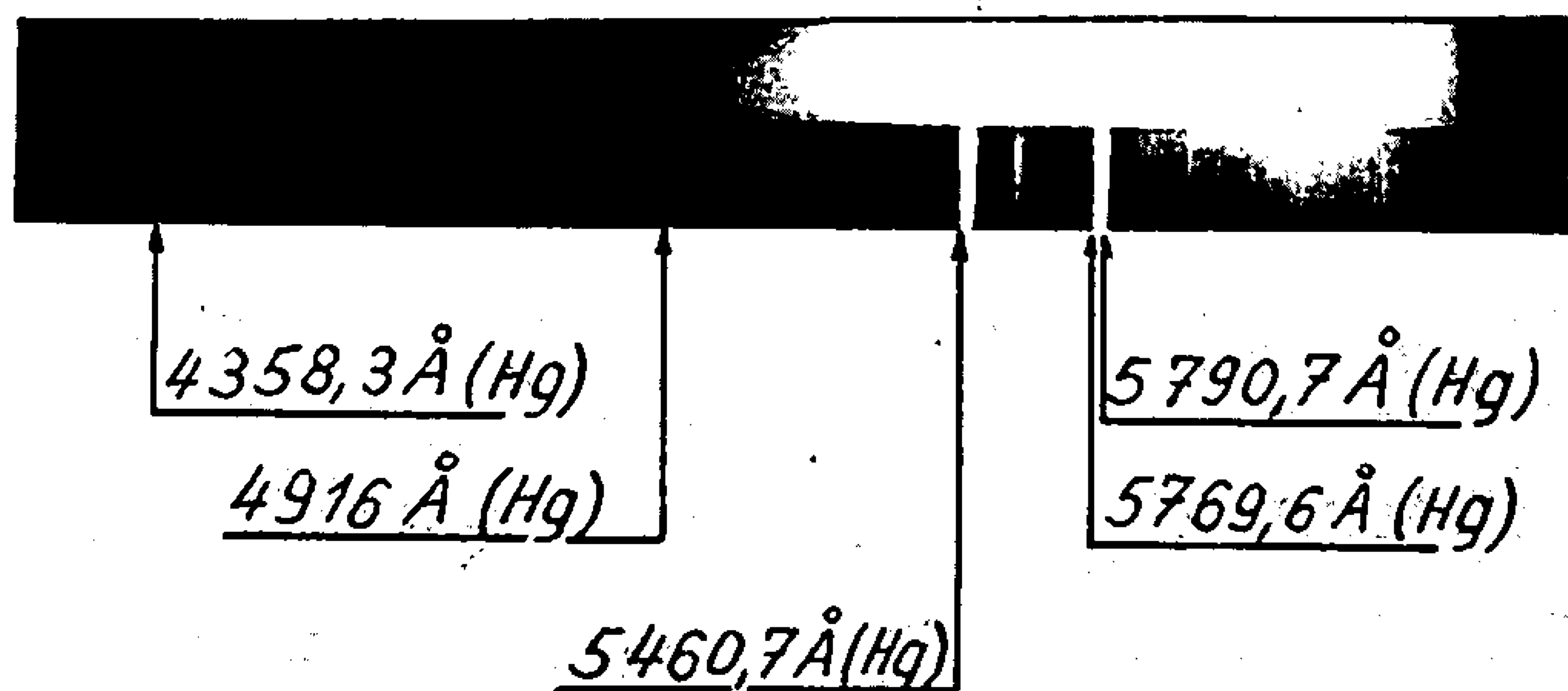


Fig. 4. — Spectre d'absorption d'une couche mince de Cu_2O récupérée sur une lame de verre.

Les spectres excitoniques situés dans le visible, c'est-à-dire les séries jaune et verte, sont évidemment absents, par suite de la dimension moyenne trop faible des grains. Les cristallites étant très petits, on peut prévoir par les travaux de Nikitine et Satten ([4]) que les bandes d'absorption bleues et violettes le seront aussi généralement. La figure 4 représente un tel spectre d'absorption. On voit qu'il n'y a plus qu'un bord d'absorption vers 5 000 Å, et les séries excitoniques jaune et verte ont disparu.

(*) Séance du 7 août 1967.

([1]) A. DAUNOIS, J. L. DEISS et B. MEYER, *J. Phys.*, 27, 1966, p. 142.

([2]) J. B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, *J. Phys. Chem. Sol.*, 21, 1961, p. 119.

([3]) S. A. ARZYBYSCHEW et N. B. BORISSAW, *Phys. Z. Sowjet-Union*, 10, 1936, p. 44; S. A. ARZYBYSCHEW, *Phys. Z. Sowjet-Union*, 11, 1937, p. 639; C. TUBANDT, REINHOLD et JOST, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 117, 1928, p. 268; L. M. KRAEMER, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 991; S. NIKITINE, C. SCHWAB, M. SIESKIND, Mme J. P. ADLOFF et A. GOLTZENÉ (à paraître).

([4]) R. A. SATTEN et S. NIKITINE, *Physique de la matière condensée*, 1, 1963, p. 394.

([5]) S. NIKITINE, Mme L. WENGER-WURSTEISEN, C. SCHWAB et J. RINGEISSEN, 7e *Congrès international de Physique des Semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1964, p. 903.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, Laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 5, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pressions osmotiques des solutions concentrées de Dextran en ambiance haute pression.* Note (*) de M. **René Charmasson**, transmise par M. René Lucas.

Dans une cellule où règne une pression ambiante pouvant atteindre 500 bars, on étudie l'équilibre osmotique de solutions aqueuses concentrées de Dextran. On constate que sous 500 bars, la pression osmotique de ces solutions est considérablement accrue.

Il a été déjà indiqué ([1]) comment il était possible d'étudier un équilibre osmotique dans une cellule d'acier où règne une haute pression ambiante. Les résultats obtenus avec des solutions concentrées de Dextran sont particulièrement nets et montrent que l'équilibre osmotique dépend de

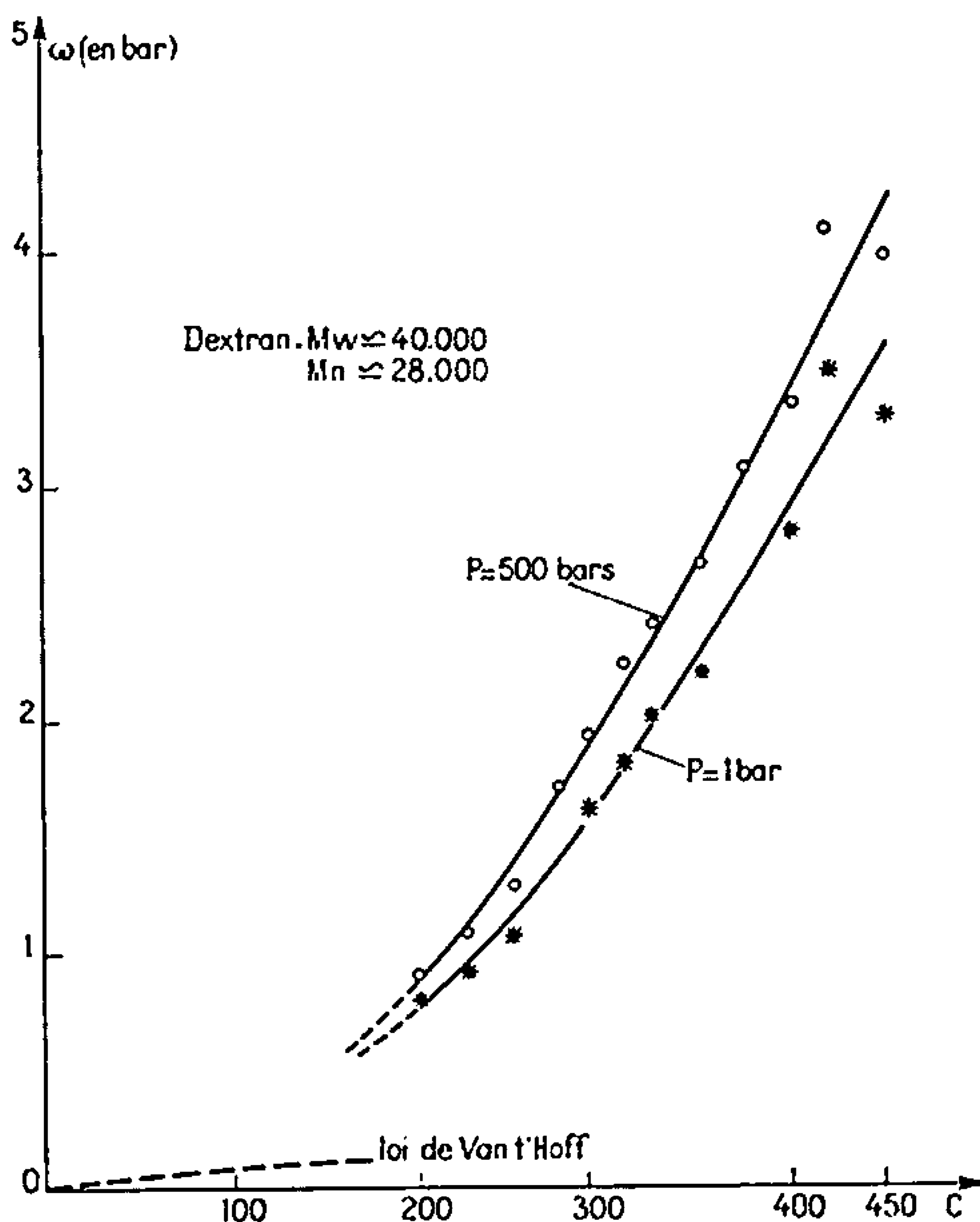


Fig. 1.

la pression ambiante. Dans les expériences décrites ici les Dextran utilisés sont de deux sortes : les uns ont une masse moléculaire $M_n \simeq 28\,000$, $M_w = 40\,000$; les autres ont une masse moléculaire M_w comprise entre 60 et 90 000. Le solvant est de l'eau préalablement dégazée; les solutions sont faites sous vide partiel. La quantité de soluté dissous dans 1000 g d'eau a varié de 200 à 450 g, ce qui correspond déjà à des solutions de haute viscosité. Au cours de la mise sous haute pression, le rapport entre la masse de soluté et la masse de solvant demeure constant. Toutes les mesures sont faites à 22,5°C; les membranes semi-perméables employées

sont des ultrafiltres de cellulose régénérée, de porosité inférieure à 5 mμ, et sont chaque fois remplacées. Les concentrations étant fortes, l'osmomètre est équipé avec un détecteur de pression pouvant supporter des pressions osmotiques de 4 bars. Ce détecteur de pression subit du fait de la haute pression ambiante, un léger déplacement du zéro, très inférieur aux effets constatés de la haute pression sur l'équilibre osmotique; on en tient compte grâce à une vanne, manœuvrée de l'extérieur, qui permet, après qu'un équilibre osmotique est atteint, de mettre en communication le compartiment solution et le compartiment solvant et, de ce fait, de reprendre le zéro.

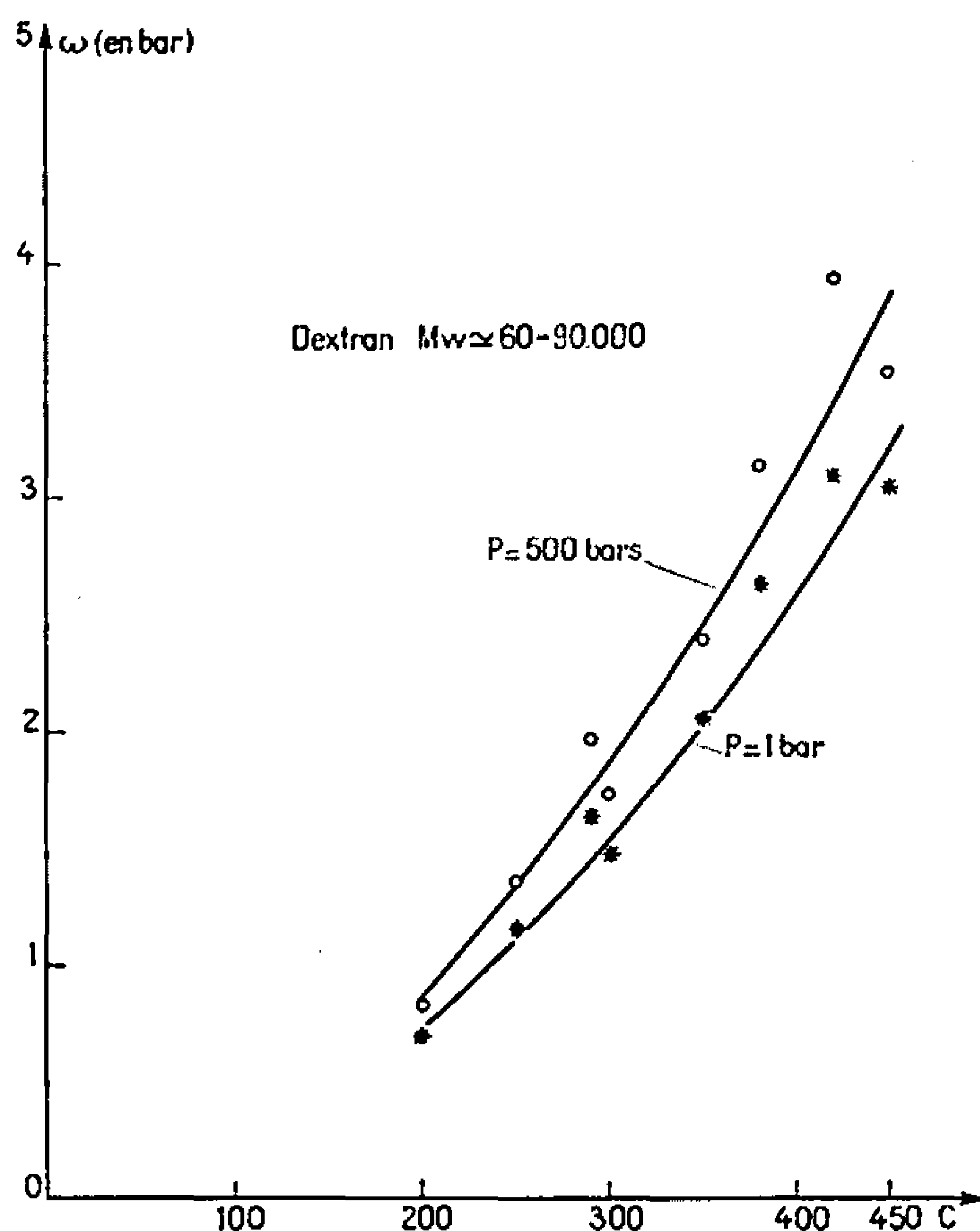


Fig. 2.

Les mesures sont conduites de la façon suivante :

a. après équilibrage thermique, l'osmomètre enregistre, sous pression normale, la surpression qui s'établit dans le compartiment qui contient la solution;

b. on élève la pression ambiante de un à 500 bars. Après équilibrage thermique, l'osmomètre indique un nouveau palier d'équilibre qui correspond à une nouvelle valeur de la pression osmotique.

Le tableau suivant donne à titre d'exemple les différentes pressions osmotiques ϖ obtenues lors d'une élévation de la pression ambiante P :

P(bar)...........	1.	100.	200.	300.	510.
ϖ (mbar)..........	2 000	2 040	2 130	2 200	2 390
$\frac{\Delta\varpi}{\varpi}$ (%)...........	–	2	6,4	10	19,3

Après retour à la pression normale, la pression osmotique reprend sensiblement sa valeur initiale. Les résultats obtenus avec les solutions de Dextran sont consignés dans les figures 1 et 2.

On constate que pour les grandes concentrations, c'est-à-dire les pressions osmotiques élevées, il y a dispersion des résultats. Cette dispersion n'altère cependant pas l'influence qu'on constate de la haute pression ambiante sur l'équilibre osmotique. Cette dispersion est vraisemblablement due aux états mal définis qui règnent dans les solutions voisines d'une quasi-saturation. On constate par contre que les phénomènes sont plus réguliers dans le domaine où les concentrations sont moins fortes. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'influence de la pression ambiante sur les équilibres osmotiques ne paraît pas pouvoir être mise en doute.

Des expériences récentes sur les solutions de polyvinylpyrrolidone montrent que la pression osmotique subit une baisse lorsque la pression ambiante s'élève (effet dans le sens inverse de celui observé avec les solutions de Dextran). Ces derniers résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 24 juillet 1967.
(1) *J. Chim. Phys.*, 6010, 1963, p. 1154.

(*Faculté des Sciences,*
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intervention du radical anion du nitrobenzène dans la conduction du nitrobenzène pur soumis à un champ électrique intense.* Note (*) de MM. **Georges Brière**, **Georges Cauquis**, Mlle **Bärbel Rose** et M. **Pierre Servoz-Gavin**, transmise par M. Louis Néel.

La comparaison des signaux de résonance paramagnétique électronique qui sont observés lorsque le nitrobenzène pur est soumis à l'application d'une haute tension et dans les conditions d'une réduction électrochimique permet de conclure que le radical anion de ce solvant doit intervenir dans les phénomènes de conduction qu'il présente en champ fort.

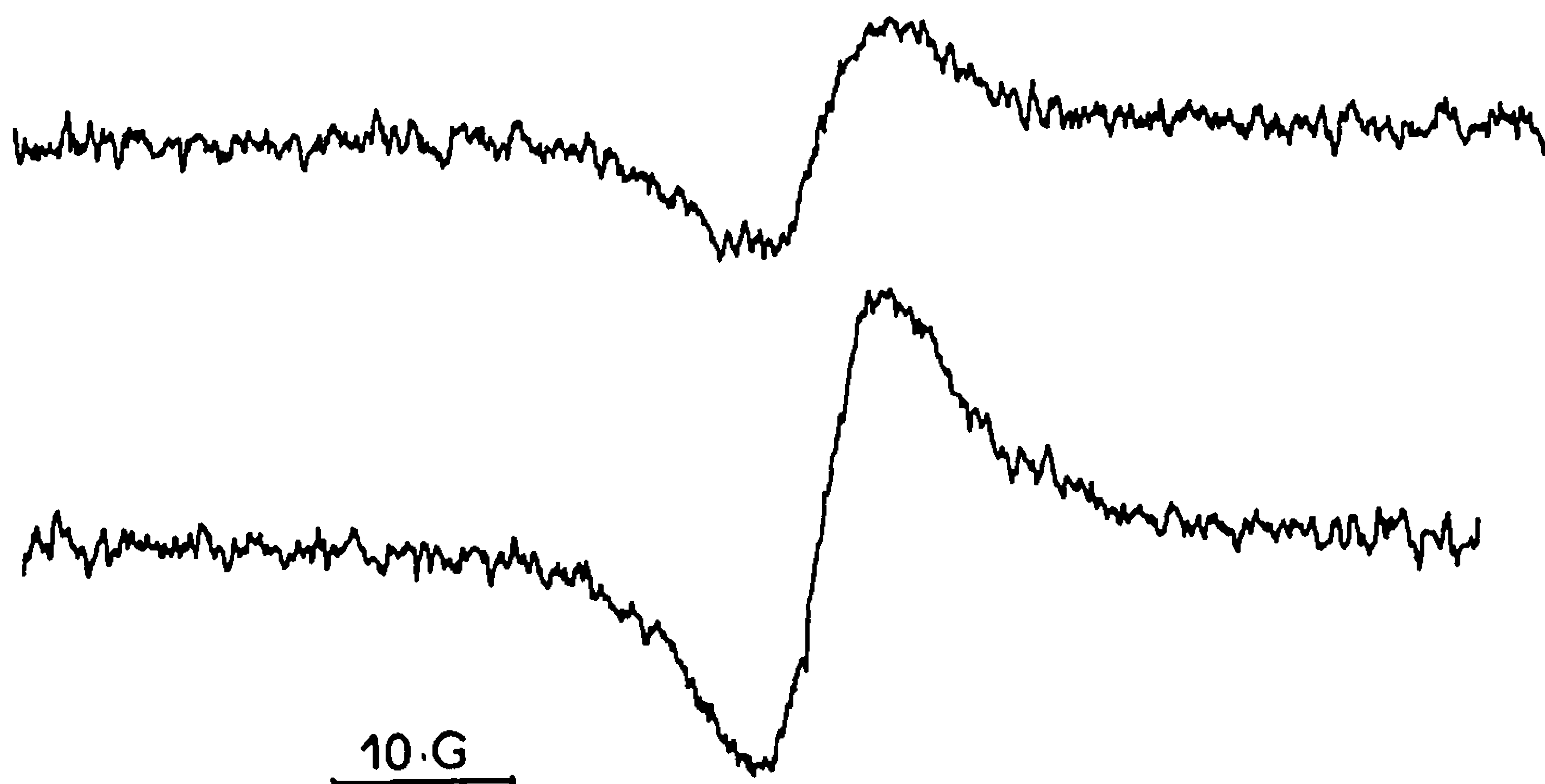
Un des points fondamentaux de l'interprétation de la conduction dans les diélectriques liquides soumis au champ électrique intense est l'identification des porteurs injectés ou préexistants responsables du transfert d'électricité. Jusqu'à présent, seuls les liquides polaires autodissociés se sont prêtés, par leur ionisation naturelle, à une étude systématique en champ relativement faible ([1]). Le comportement de l'eau, dans le domaine des champs intenses semble, par ailleurs, s'expliquer par les propriétés oxydoréductrices de ce solvant qui se transforme électrochimiquement au niveau des électrodes pour donner des ions supplémentaires de même nature que ceux qui sont issus de l'ionisation spontanée ([2]).

Dans le cas des solvants aprotiques, polaires ou non, seuls des phénomènes d'émission d'électrons ou de trous (en dehors de l'existence d'impuretés électrolytiques plus ou moins dissociées) ont été invoqués pour rendre compte, d'une façon d'ailleurs peu satisfaisante, des propriétés électriques observées, sans qu'il ne soit possible de fixer un choix entre les différents modes d'émission envisagés (émission froide, thermoélectronique renforcée par le champ ou par abaissement en surface du potentiel de sortie) ([3]). Il paraît, en fait, indispensable dans la majorité des cas, de considérer qu'à ces transferts de charges entre électrodes et liquide se trouvent couplées des réactions électrochimiques mettant en jeu les propriétés oxydoréductrices du solvant ou de ses impuretés, telles que peuvent les révéler les études polarographiques.

Des travaux fructueux ont été menés dans ce sens sur des réactions électrochimiques effectuées avec des électrodes semi-conductrices ([4]). C'est ainsi, en particulier, que l'évolution électrochimique de l'oxygène sur anode semi-conductrice de tantalate de potassium a pu être interprétée récemment par un transfert d'électron par effet tunnel à partir d'ions superficiels O^--Ta vers les niveaux inoccupés de la bande de conduction, les ions superficiels disparus étant régénérés par oxydation de l'eau en oxygène moléculaire et protons ([5]). D'une manière analogue, l'ordre de grandeur des mobilités attribuées aux porteurs injectés dans les liquides isolants (à l'exception, toutefois, des gaz rares liquéfiés) porte à considérer que la conduction électrique observée en champ intense est due à l'inter-

vention d'espèces ioniques, produits d'une réaction ayant lieu à la surface de l'électrode et venant s'allier au processus de transfert de charge ([6]).

L'exemple caractéristique du nitrobenzène, dont la réduction cathodique conduisant au radical anion $C_6H_5NO_2^{\cdot -}$ a été étudiée dans divers solvants ([7]), a été choisi pour mettre en évidence cette possibilité. Un échantillon de nitrobenzène pur (résistivité en basse tension : $10^{10}\ \Omega$.cm), déshydraté et désoxygéné, soumis à une haute tension de l'ordre de 10 kV appliquée à des électrodes de platine, l'électrode H. T. étant portée à un potentiel positif et l'électrode de masse constituée par une grille fine et située dans la cavité d'un spectromètre de résonance paramagnétique



Spectre R.P.E. détecté lorsque du nitrobenzène pur est soumis à une haute tension à l'aide d'électrodes de platine, la cathode étant située dans la cavité.

Courbe supérieure : I = 5 μA; V = 5 kV.
» **inférieure** : I = 10 μA; V = 7,5 kV.

électronique (R. P. E.), donne un signal non résolu à une raie dont l'intensité suit directement celle du courant électrique mesuré (compris entre 5 et 15 μA) (*fig.*). La décroissance de ce signal après coupure de la haute tension met en évidence une durée de vie de l'ordre de quelques minutes.

Afin d'identifier l'espèce radicalaire ainsi formée, une étude spectrale des réactions venant limiter le domaine d'électroactivité du solvant nitrobenzène tel qu'il est défini en polarographie a permis de montrer :

— en réduction, un signal non résolu, à une raie, identique au spectre détecté en haute tension et apparaissant à — 1,8 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+, 5.10^{-3} M., sur électrode de platine poli en solution 10^{-1} M. Et_4NClO_4 dans le nitrobenzène;

— en oxydation, un signal mal résolu, à trois raies principales, pouvant être attribué au radical diphényl-nitroxyde et qui n'est détecté qu'à

condition d'opérer avec une intensité de 1,5 mA obtenue en portant l'électrode à + 8 V par rapport à la même référence, en solution 10^{-1} M. Bu_4NBF_4 dans le nitrobenzène.

Par dilution dans l'acétonitrile, le radical issu de la réduction électrochimique du nitrobenzène a pu être identifié à l'anion dont les raies caractéristiques sont alors observées, la réaction d'échange entre radical et molécule apparentée étant considérablement réduite (8). Bien qu'une dilution analogue du radical créé en H. T. ne puisse être envisagée du fait de la concentration trop faible en radical, il semble raisonnable de lui attribuer la même identité puisque, inversement, l'addition de nitrobenzène à une solution du radical anion créé dans l'acétonitrile par électrolyse à potentiel contrôlé (à — 1,6 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M., sur électrode de Pt-Hg), provoque l'élargissement progressif et conduit finalement à un spectre non résolu, à une raie, identique à celui détecté en H. T.

En conclusion, il est possible d'expliquer la conduction du nitrobenzène pur en faisant appel à un mécanisme particulièrement simple, généralisable aux liquides capables de donner naissance à un radical anion (ou à un radical cation, ou aux deux espèces), et comportant deux étapes successives :

1. L'injection d'un ion radicalaire par transfert d'électron depuis la bande de conduction du métal de la cathode vers l'interface, accompagnée de la réduction du solvant (ou inversement, capture d'un électron par le métal et oxydation anodique du solvant);

2. La migration dans le champ des ions injectés, celle-ci devant être facilitée par l'existence de la réaction d'échange



$$C_6H_5NO_2^{\cdot -} + C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + C_6H_5NO_2^{\cdot -}$$

qui contribue à leur donner une mobilité supérieure à celle des ions électrolytiques (analogie avec le transfert de proton existant dans les liquides protolytiques).

(*) Séance du 7 août 1967.

(1) G. Brière et F. Gaspard, à paraître au *Journal de Chimie physique.*
(2) G. Brière et F. Gaspard, à paraître à la *Revue Générale de l'Électricité.*
(3) T. J. Lewis, *Progress in Dielectrics*, J. Wiley and Sons Inc., 1, 1959, p. 99.
(4) H. Gerisher, *Advances in Electrochemistry*, Intersc. Pub., 1, 1961, p. 139.
(5) P. J. Boddy, D. Kahng et Y. S. Chen, 18e *Réunion du C. I. T. C. E.*, 1967, à paraître dans *Electrochimica Acta.*
(6) A. H. Sharbaugh et P. K. Watson, *Progress in Dielectrics*, J. Wiley and Sons Inc., 4, 1962, p. 201.
(7) A. H. Maki et D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2671; R. Pointeau et Mme Favede, *The fifth Intern. Symposium on free radicals*, Upsala, juillet 1961.
(8) R. L. Ward et S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2086.

(*Faculté des Sciences de Grenoble, Institut Fourier, place du Doyen Gosse,*
et *Laboratoires de Chimie organique physique* 2
et de Résonance magnétique du Centre d'Études nucléaires, chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)

PHOTOCHIMIE. — *Sur la photodimérisation à l'état solide de dérivés anthracéniques.* Note de MM. **Henri Bouas-Laurent**, **René Lapouyade** et **Jean-Guy Faugère**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs étudient la relation entre la fluorescence à l'état cristallin et la photoréactivité de 23 dérivés anthracéniques substitués en -9, -2, -9.10, -1,9 et -1.10. Les composés de fluorescence violette ou bleue ne sont pas transformés par irradiation. Ceux qui fluorescent en jaune vert se photodimérisent, sauf en cas d'empêchement stérique. Ces résultats étendent et confirment ceux de B. Stevens. De plus, le benzoyl-9 anthracène, non fluorescent, se photodimérise à l'état solide alors qu'il reste inchangé en solution.

Depuis quelques années la photochimie de composés organiques à l'état solide suscite de nombreux travaux, notamment en série aromatique [(1) à (7)]. J. M. Robertson (8) a remarqué que le type de structure cristalline adopté par un composé aromatique paraît dépendre de la forme de la molécule. Ainsi les molécules de forme elliptique (naphtalène, anthracène, etc.) cristallisent en réseaux appelés « type A » où le recouvrement des plans aromatiques parallèles adjacents est réduit à la fois par la distance entre les molécules (>4 Å) et la forte inclinaison des molécules par rapport à l'axe cristallin. Le spectre de fluorescence de ces cristaux [B. Stevens (9)] est seulement légèrement déplacé par rapport au spectre moléculaire et conserve sa structure vibrationnelle.

Les molécules en forme de disque (pyrène, pérylène, coronène) cristallisent dans des réseaux de « type B » où le recouvrement entre plans aromatiques adjacents est grand entre molécules distantes d'environ 3,5 Å. Le spectre de fluorescence émis par ces cristaux est non structuré et largement déplacé vers le visible ($\sim 5\,000\ \text{cm}^{-1}$) par rapport au spectre moléculaire observé en solution diluée [(9), (10)].

B. Stevens a montré qu'un changement de la forme moléculaire de l'anthracène par la substitution d'un groupe CN en 9 (ou de deux Cl en 9 et 10) faisait apparaître la fluorescence verte de l'excimère, ce qui devait correspondre à une transformation de la structure cristalline du type A en type B. Partant de ces observations, il réussit à photodimériser le cyano-9 anthracène (2 a). De plus, cet auteur a séparé le chloro-1 anthracène (2 b) en deux formes par microsublimation : l'une de fluorescence verte qui se dimérise, l'autre de fluorescence bleue qui reste inchangée par irradiation.

On a signalé également la photodimérisation de quelques autres dérivés anthracéniques, notamment le méthyl-9 anthracène, à l'état de microcristaux [(3), (11), (12)].

Nous nous sommes proposé d'étudier la photoréactivité à l'état cristallin d'une série de dérivés anthracéniques en fonction de la dimension et de

la position des substituants et nous rapportons nos premiers résultats rassemblés dans le tableau I. Les composés, sauf deux (d'origine commerciale), ont été préparés par nous. Les rendements chimiques indiquent simplement un ordre de grandeur mais ne sont pas comparables d'un composé à un autre.

TABLEAU I.

Composé.	Quantité irradiée (mg).	Fluorescence (couleur).	Durée (h).	Rdt (%).
Méthyl-9 A	100	Jaune vert	22	82
Cyano-9 A	100	» »	22	38
Chloro9 A	100	Vert	22	67
Acétyl-9 A	200	Très faible lueur	24	39
Méthyl-2 A	100	Bleue	22	0
Cyano-2 A	100	Violette	22	0
Chloro-2 A	100	Bleue	22	0
Acétyl-2 A	100	Violette	22	0
Méthyl-9 chloro-10 A	100	Jaune	22	0
Méthyl-9 cyano-10 A	100	»	22	13
Méthoxy-9 chloro-10 A	100	»	22	0
Chloro-1 méthyl-9 A	100	Jaune vert	14	81
Chloro-1 méthyl-10 A	100	» »	14	75
Cyano-1 méthyl-9 A	100	» »	14	10
Cyano-1 méthyl-10 A	100	» »	14	70
Phényl-9 A	100	Violette	22	0
Benzoyl-9 A	200	*Nulle*	24	35
Nitro-9 A	100	»	22	0
Méthoxy-9 A	100	Bleue	22	0
Éthyl-9 A	100	»	22	0
Propyl-9 A	100	»	22	0
Isopropyl-9 A	100	»	22	0
Tertiobutyl-9 A	100	»	22	0

A : anthracène.

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — La poudre cristalline placée sous argon dans une fiole conique en « pyrex », est irradiée par le rayonnement d'une lampe à mercure haute pression 125 W; on interpose un filtre antithermique de façon à maintenir la température de l'échantillon entre 25 et 30°. Le photodimère est identifié (température de décomposition et spectrographie infrarouge) au dimère obtenu en solution. La fluorescence, excitée par une lampe de Wood, est observée visuellement.

DISCUSSION. — 1° Les dérivés substitués en 9 par les groupes : CH_3, CN, Cl, $—COCH_3$, fluorescent en jaune vert (sauf le dérivé acétylé) et se photodimérisent. En revanche, les isomères en 2 (dans lesquels le substituant accentue la forme elliptique) qui fluorescent en bleu ou violet ne réagissent pas dans les conditions opératoires décrites ci-dessus.

2° Le méthyl-9 chloro-10 anthracène donne naissance à l'excimère, comme les dichloro-9.10 [([5b]), ([10])] et dibromo-9.10 ([5b]) anthracènes mais

ne se dimérise pas à cause de l'effet stérique. Cependant, et de même qu'en solution, le méthyl-9 cyano-10 anthracène conduit au dimère. Le méthoxy-9 chloro-10 anthracène reste inchangé, contrairement à ce qu'on observe en solution ([13]).

Les chloro-1 méthyl-9 et cyano-1 méthyl-9 anthracènes et leurs isomères en —1.10 présentent à l'état solide une bande de fluorescence non structurée dans le vert ([14]) et conduisent aux dimères. Les différences de rendement observées ne peuvent être reliées à l'effet péri [([15]), ([16])].

3° On a déjà signalé que le phényl-9 et le benzoyl-9 anthracènes ne se dimérisaient pas par irradiation de leurs solutions ([17]). Le premier est photostable à l'état solide. Le second, fondant à 148° ([18]), non fluorescent, donne naissance au dimère, déjà obtenu par l'un d'entre nous en suspension ([19]). On peut supposer que l'état singulet excité du benzoyl-9 anthracène est désactivé si rapidement que le dimère ne se forme que si les monomères sont très proches l'un de l'autre avant irradiation.

4° Signalons enfin que les dérivés en 9 qui fluorescent en bleu (méthoxy-9, éthyl-9, propyl-9, isopropyl-9, tertiobutyl-9 anthracènes) ne se dimérisent pas, à l'opposé du méthyl-9 anthracène. Il semble qu'à partir d'un certain seuil, le volume des substituants empêche les molécules de cristalliser normalement dans un système de « type B ».

Conclusion. — L'ensemble de ces résultats étend et corrobore les conclusions de B. Stevens [([2]), ([9]), ([10])] sur la corrélation entre la photoréactivité de dérivés anthracéniques et la fluorescence à l'état de microcristaux tout au moins sur des échantillons simplement chromatographiés et cristallisés lentement. Il serait intéressant d'utiliser des techniques plus perfectionnées pour séparer, peut-être, des formes cristallines différentes ou de tenter d'isoler des formes métastables par cristallisation rapide ([5b]). On notera, enfin, l'intérêt pratique et théorique de la photodimérisation du benzoyl-9 anthracène impossible à obtenir à l'état dissous.

(1) M. D. Cohen, *Organic Photochemistry*, I.U.P.A.C., Butterworths, London, 1965, p. 567.

(2) *a*. B. Stevens, *Nature*, 204, 1964, p. 876; *b*. B. Stevens et coll., *Photochem. and Photob.*, 4, 1965, p. 603.

(3) A. Bernas, D. Leonardi et M. Renaud, *Photochem. and Photob.*, 5, 1966, p. 721.

(4) D. P. Craig et P. Sarti-Fantoni, *Chem. Comm.*, 1966, p. 742.

(5) E. A. Chandross et J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, *a*. p. 3564 et *b*. p. 3554.

(6) J. K. S. Wan, R. N. Mc Cormick, E. J. Baum et J. N. Pitts Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4409.

(7) K. Sin Wei et R. L. Livingston, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 548.

(8) J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 207, 1951, p. 101.

(9) B. Stevens, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 439.

(10) B. Stevens et T. Dickinson, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1865.

(11) V. S. Medvedev et coll., *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R., ser. Fiz., 17, 1953, p. 715.

(12) E. Heller et G. M. J. Schmidt d'après réf. (3), p. 727.

(13) H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade et F. Sarraillé, résultats non publiés.

(14) Les spectres de fluorescence des microcristaux de ces quatre dérivés ont été enregistrés pour nous par B. Stevens.

([15]) H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6922.
([16]) F. SARRAILLÉ, R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1468.
([17]) R. LALANDE et R. CALAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 766.
([18]) Le composé fondant à 161-162° isolé par P. H. GORE et coll., *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5666, est en réalité un mélange de benzoyl-9 anthracène et d'anthracène; il s'est avéré photostable.
([19]) J. G. FAUGÈRE, *Thèse*, Bordeaux, 1965, p. 51.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Examen par topographie X en réflexion des figures d'empreinte produites par une sphère sur un monocristal de cuivre.* Note de MM. **Fernand Minari** et **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

En enregistrant des images en pose fixe et en oscillation, on met en évidence deux causes de contraste d'origine différente et l'on vérifie que les régions où l'extinction primaire est diminuée correspondent aux parties du cristal les plus déformées.

L'observation au microscope optique des déformations locales causées par la pression d'une sphère ou d'un cône de révolution sur un monocristal de cuivre poli électrolytiquement, a montré (1) que les lignes de glissement formées sur la surface intéressent seulement certains secteurs répartis avec une symétrie correspondant à celle de la face étudiée. Une étude (2) de la répartition des dislocations produites à différents niveaux sous la surface, par attaques chimiques et polissages successifs, a permis de proposer un mécanisme de déformation décrivant les phénomènes dans le cas de la pression d'une sphère sur la face (001). Dans le but de compléter les résultats expérimentaux déjà acquis, nous avons entrepris une étude de ces empreintes par une méthode inspirée de celle de Berg-Barrett. Les déformations locales par empreinte sur d'autres types de cristaux ont en effet déjà fait l'objet de recherches par topographie X soit par des méthodes en transmission : LiF (3) soit par des méthodes en réflexion : Zn (4), Al_2O_3 (5), W (6). Nous donnons ici les résultats de nos premiers essais sur le cuivre.

Les monocristaux utilisés sont obtenus par solidification lente d'un bain fondu dans un creuset de graphite sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr. La matière première est du cuivre polycristallin 99,999 %. Les faces (111) etudiées sont obtenues soit par sciage électrolytique du cristal, soit par orientation imposée par un germe convenablement orienté.

La source de rayons X est un tube classique à anticathode de cuivre (dimensions apparentes du foyer 1×1 mm²) devant laquelle un collimateur de 0,1 mm de diamètre limite les dimensions du foyer vu de l'échantillon, afin d'améliorer la résolution. Dans ce même but, l'échantillon, est placé à une distance de 65 cm de l'orifice de sortie de ce collimateur. Dans ces conditions, la divergence totale du faisceau est d'environ 25′ et chaque point du cristal reçoit des rayons dans un domaine angulaire de 31″. Afin de ne pas avoir de déformation de l'image par un effet de « raccourci », nous utilisons un film à grain fin et à couche mince parallèle à la surface de l'échantillon.

Enfin, pour obtenir des rayons réfléchis assez voisins de la normale à l'émulsion, nous utilisons dans ces premiers essais, la réflexion (311) du rayonnement non filtré CuK_α.

Les contrastes décelables sur une image de Berg-Barrett sont essentiellement de trois natures différentes ([7]) :

— Contraste d'extinction, provenant d'une concentration locale de défauts diminuant l'effet d'extinction primaire.

— Contraste de déplacement provenant d'une rotation locale du réseau



Fig. 1.



Fig. 2.

autour d'un axe contenu dans le plan d'incidence et laissant le cristal à l'intérieur du domaine de réflexion.

— Contraste d'orientation dû à une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence.

La figure 1 montre l'image obtenue dans nos conditions expérimentales. On voit que la grande distance source-échantillon, si elle procure une excellente résolution, s'accompagne d'une grande sensibilité aux désorientations du réseau. La sous-structure apparaît avec un contraste très marqué. Ce résultat qu'on peut mettre à profit lorsqu'on s'intéresse à l'étude de la sous-structure ([8]), est ici gênant car les images des zones d'empreintes sont brouillées lorsque leurs effets de contraste interfèrent avec ceux de

la sous-structure non déformée. On peut seulement remarquer autour des points d'impact, des zones très réfléchissantes dessinant une ou plusieurs franges séparant des zones au contraire hors de réflexion.

De plus, ces images n'ont pas la symétrie correspondant à la micrographie optique.

Afin de diminuer l'importance de la sous-structure en uniformisant les clichés, nous avons enregistré des images en oscillation, cristal et film balayant un domaine angulaire de 4′ autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence. Une technique analogue a déjà été utilisée en transmission ([9]) et en réflexion [([8]), ([10])] dans le but d'augmenter la superficie de l'échantillon explorée par le faisceau sous l'angle de Bragg, et il a été montré ([9]) qu'il n'en résulte aucune diminution du pouvoir de résolution. On voit le résultat sur la figure 2. La sous-structure n'apparaît plus que par le pouvoir réflecteur plus élevé des sous-joints. En même temps, le contraste des images d'empreintes est profondément modifié. Les franges ont disparu et seule subsiste une figure en forme de double étoile dont les branches s'effilent en partant du centre. On peut penser qu'il s'agit là d'un contraste purement d'extinction puis qu'il subsiste au cours de l'oscillation, alors que le contraste des franges doit être seulement d'orientation et disparaît, quand celle-ci change. Si ces hypothèses sont exactes, les régions à fort pouvoir réflecteur en oscillation doivent être le siège d'une forte concentration de défauts, séparant des zones de cristal relativement intactes mais désorientées. Ceci semble en bon accord avec les observations optiques ([1]) qui ont montré que la déformation par indentation reste localisée à certains secteurs. Nous poursuivons cette étude afin de préciser l'amplitude et le sens des désorientations.

([1]) F. Minari, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6418.
([2]) L. D. Dyer, *A. S. M. Trans. Quarterly*, 58, 1965, p. 620.
([3]) J. F. Petroff et A. Authier, *Phys. Sat. Sol.*, 13, 1966, p. 373.
([4]) C. T. Wei et P. A. Beck, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1508.
([5]) J. M. Lommel et M. L. Kronberg, *Direct observation of Dislocations*, Newkirk et Wernick édit., 1962, p. 543.
([6]) H. Wadewitz, *Freiberger Forsch H. B.*, Dtsch. 101, 1965, p. 127.
([7]) M. Wilkens, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 567.
([8]) A. Le Lann et P. Lesbats, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1196.
([9]) G. H. Schwuttke, *J. App. Phys.*, 36, 1965, p. 2712.
([10]) J. S. Makris et C. H. Ma, *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 230, 1964, p. 1110.

(Laboratoire de Cristallographie physique,
Faculté des Sciences de Marseille,
Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline,
Associé au C. N. R. S.,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la dibromo-4.4′ cinnamaldazine.* Note (*)
de MM. **Jean Berthou, José Elguero, Robert Jacquier,** Mlle **Claude Marzin** et M. **Claude Rerat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de la dibromo-4.4′ cinnamaldazine $C_{18}H_{14}N_2Br_2$, appartiennent au système triclinique, groupe de symétrie P$\bar{1}$. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 5,97 \pm 0,02; \quad b = 16,94 \pm 0,03; \quad c = 4,01 \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$\alpha = 93^{\circ} \pm 1^{\circ}; \quad \beta = 97^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad \gamma = 100^{\circ} \pm 1^{\circ}.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd au moyen de synthèses de Fourier bidimensionnelles, puis affinée par la méthode des moindres carrés appliquée dans l'espace à trois dimensions. La molécule est plane et centrosymétrique.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente de la solution chloroformique, à température ordinaire. L'étude du réseau réciproque a été effectuée à l'aide de diagrammes de Weissenberg enregistrés en équiinclinaison avec le rayonnement K_{α_1} du cuivre ($\lambda K_{\alpha_1} = 1,5405$ Å).

La maille cristalline appartient au système triclinique :

$$a = 5,97 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad b = 16,94 \pm 0,03 \text{ Å}; \quad c = 4,01 \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$\alpha = 93^{\circ} \pm 1^{\circ}; \quad \beta = 97^{\circ} \pm 1^{\circ}; \quad \gamma = 100 \pm 1^{\circ}.$$

Le groupe de symétrie est P$\bar{1}$ (no 2 des *Tables internationales*).

La densité mesurée par flottation ($D_m = 1,70 \pm 0,02$ g.cm^{-3}) est en accord avec la densité théorique ($D_x = 1,69 \pm 0,03$ g.cm^{-3}) en supposant deux demi-molécules par maille.

Le calcul des deux projections de la fonction de Patterson suivant les axes *c* et *a* a permis de trouver immédiatement les coordonnées de l'atome de brome. Les autres atomes sont apparus assez nettement sur les projec-

TABLEAU I.

Positions atomiques en coordonnées fractionnaires et écarts quadratiques moyens.

	x.	*y*.	*z*.	$\sigma(x)$.	$\sigma(y)$.	$\sigma(z)$.
Br.........	0,2376	0,0567	—0,3561	0,0010	0,0003	0,0015
C_1.........	0,7722	0,2865	—0,2855	0,0081	0,0029	0,0120
C_2.........	0,5733	0,2904	—0,4463	0,0086	0,0032	0,0126
C_3.........	0,4169	0,2226	—0,4697	0,0079	0,0030	0,0128
C_4.........	0,4539	0,1504	—0,3330	0,0080	0,0028	0,0118
C_5.........	0,6517	0,1433	—0,1721	0,0088	0,0030	0,0130
C_6.........	0,8084	0,2134	—0,1496	0,0076	0,0029	0,0130
C_7.........	0,9268	0,3618	—0,2659	0,0094	0,0030	0,0132
C_8.........	0,1216	0,3705	—0,1114	0,0082	0,0030	0,0125
C_9.........	0,2565	0,4491	—0,1225	0,0081	0,0028	0,0120
N.........	0,4450	0,4598	0,0211	0,0075	0,0024	0,0110

TABLEAU II.

Distances interatomiques.

C_1—C_2	1,43 Å	Br—C_4	1,88 Å
C_2—C_3	1,37	C_1—C_7	1,46
C_3—C_4	1,38	C_7—C_8	1,38
C_4—C_5	1,44	C_8—C_9	1,44
C_5—C_6	1,40	C_9—N	1,32
C_6—C_1	1,39	N—N′	1,41

TABLEAU III.

Angles de valence.

C_1—C_2—C_3	121°	Br—C_4—C_3	120°
C_2—C_3—C_4	119	C_2—C_1—C_7	117
C_3—C_4—C_5	123	C_6—C_1—C_7	122
C_4—C_5—C_6	117	C_1—C_7—C_8	126
C_5—C_6—C_1	120	C_7—C_8—C_9	118
C_6—C_1—C_2	121	C_8—C_9—N	119
Br—C_4—C_5	118	C_9—N—N′	110

tions correspondantes du diagramme de densité électronique calculées en utilisant les phases de la contribution du brome dans les facteurs de structure.

L'affinement des positions atomiques a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée aux 33 paramètres de position et aux 11 paramètres d'agitation thermique isotrope, puis aux 33 paramètres de position et aux 66 paramètres d'agitation thermique anisotrope, en utilisant les 1346 facteurs de structure observés.

Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau I; ils correspondent à un facteur résiduel R = 0,12. Les coordonnées des 11 atomes de la demi-molécule sont données en valeurs fractionnaires avec leurs erreurs quadratiques moyennes.

A partir des positions atomiques ont été calculés les distances interatomiques et les angles de valence (tableaux II et III). Les distances C—C du cycle varient de 1,37 à 1,44 Å et les angles intérieurs de 117 à 121°. Ces valeurs s'accordent bien avec les valeurs expérimentales habituelles [1]. Les liaisons C—C de la chaîne ont pour longueurs 1,38, 1,44 et 1,46 Å. Enfin les distances C=N et N—N′ mesurent respectivement 1,32 et 1,41 Å. Les doubles laisons se trouvent donc conjuguées dans la chaîne.

Le calcul du meilleur plan passant par le centre de gravité de la molécule a une équation donnée par

$$ux + vy + wz - 1 = 0,$$

avec

$$u = 0,3551\ \text{Å}^{-1},\qquad v = -0,0990\ \text{Å}^{-1},\qquad w = 0,5180\ \text{Å}^{-1}.$$

Les atomes sont tous très proches de ce plan; le plus éloigné est l'atome de brome qui en est distant de 0,05 Å (tableau IV).

TABLEAU IV.

Distances des atomes au plan de moindre inertie passant par le centre de gravité de la molécule.

Br.......	—0,048 Å	C_6.......	0,032 Å
C_1.......	0,030	C_7.......	0,012
C_2.......	0,005	C_8.......	—0,019
C_3.......	—0,007	C_9.......	0,002
C_4.......	—0,001	N.......	—0,030
C_5.......	0,025		

En conclusion la molécule est plane et centrosymétrique; il n'y a pas de rotation autour des liaisons simples de la chaîne. Cette conclusion est en accord avec celle déduite de l'étude R.M.N. (²) : il s'agit d'une structure entièrement *trans* avec alternance de simples et doubles liaisons conjuguées. Quant au moment dipolaire de 1,18 D en solution benzénique (M. le Professeur Mauret a effectué cette détermination) il semble dû à une polarisation élevée.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(¹) L. E. SUTTON, *Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions*, supplement 1956-1959, London, The Chemical Society, Burlington House W. 1, 1965.

(²) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, (à paraître).

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Chimie E.N.S.C.M., PC 1, Faculté des Sciences,
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés d'addition du N-bis (triméthylsilyl) aminosodium sur quelques époxydes : leur action sur divers alcoylchlorosilanes.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Norbert Duffaut** et **Jean-Paul Picard**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont étudié l'addition du N-bis (triméthylsilyl) aminosodium sur les époxy-1.2-propane et -butane. Les composés obtenus réagissent sur les trialcoylchlorosilanes en donnant des dérivés N- et O-siliciés des amino-1 alcanols-2 correspondants, alors qu'avec le diméthylchlorosilane il se forme, l'hexaméthyl-1.1.1.3.3.3 diméthylsilyl-2 disilazane et l'époxyde de départ.

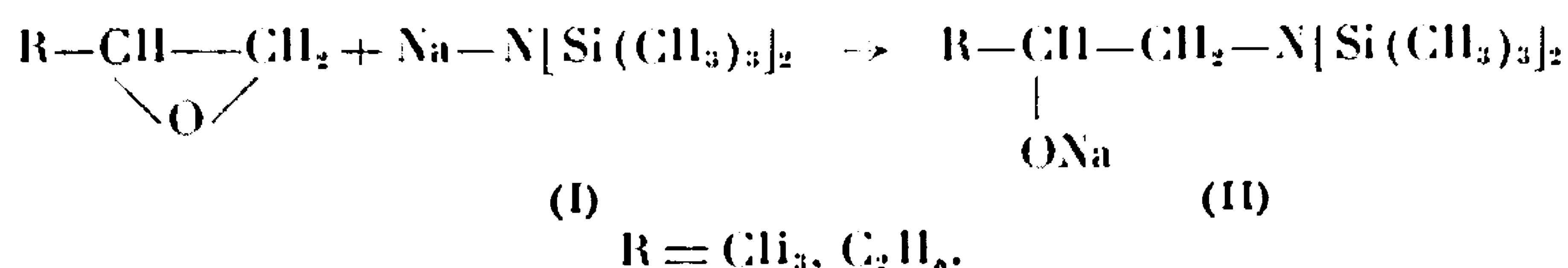
En Chimie organosilicique, à notre connaissance, aucune étude de l'action d'amines métallées du type $R_2N—M$ (où R est un groupement silicié et M un métal alcalin) sur un époxyde n'a été signalée.

En Chimie organique, avec des amines du même type (où R est un groupement alcoyle), seules sont rapportées des isomérisations de la fonction époxyde en fonction carbonyle [1].

Lorsque nous ajoutons à une solution de N-bis (triméthylsilyl) aminosodium (I) dans l'éther ou le THF, l'époxy-1.2-propane ou -butane, nous observons un léger échauffement. Nous constatons par chromatographie en phase gazeuse que l'époxyde a réagi. Aux solutions obtenues (II) nous ajoutons du méthanol, puis de l'éther chlorhydrique en quantité calculée : nous obtenons respectivement l'amino-1 propanol-2 et l'amino-1 butanol-2 avec de bons rendements. Nous n'observons pas la formation des amino-alcools isomères : les amino-2 propanol-1 et amino-2 butanol-1.

1. Action de trialcoylchlorosilanes sur (II). — En ajoutant aux solutions précédentes (II), un trialcoylchlorosilane, nous obtenons avec de bons rendements les N-bis (triméthylsilyl) amino-1 trialcoylsiloxy-2 alcanes correspondants.

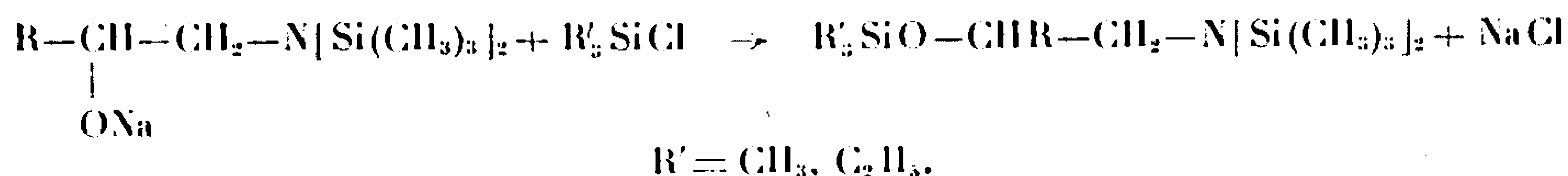
Les équations de réactions sont les suivantes :



$$R—CH—CH_2 \text{ (époxyde, } >O) + Na—N[Si(CH_3)_3]_2 \rightarrow R—CH(ONa)—CH_2—N[Si(CH_3)_3]_2$$

(I) (II)

$R = CH_3, C_2H_5$.



$$R—CH(ONa)—CH_2—N[Si(CH_3)_3]_2 + R'_3SiCl \rightarrow R'_3SiO—CHR—CH_2—N[Si(CH_3)_3]_2 + NaCl$$

$R' = CH_3, C_2H_5$.

Par cette méthode nous avons préparé les composés :

-N-bis (triméthylsilyl) amino-1 triméthylsiloxy-2 propane (III) : Rdt 65 % ; $É_{30}$ 127-128° ; n_D^{20} 1,4380 ; d_4^{20} 0,860 ; $C_{12}H_{33}NOSi_3$: calculé %, C 49,48 ; H 11,34 ; N 4,81 ; Si 28,27 ; trouvé %, C 50,01 ; H 11,25 ; N 4,97 ; Si 28,73.

-N-bis (triméthylsilyl) amino-1 triméthylsiloxy-2 butane (IV) : Rdt 68 %; $\acute{E}_{30}$ 138-140°; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 0,868; $C_{13}H_{35}NOSi_3$: calculé %, C 51,15; H 11,47; N 4,59; Si 27,54; trouvé %, C 51,15; H 11,51; N 5,12; Si 27,83.

-N-bis (triméthylsilyl) amino-1 triéthylsiloxy-2 butane (V) : Rdt 68 %; $\acute{E}_{1,5}$ 122-124°; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,885; $C_{16}H_{41}NOSi_3$: calculé %, N 4,03; Si 24,21; trouvé %, N 4,20; Si 23,96.

Par méthanolyse des dérivés (III), (IV) et (V) en présence de traces d'acide chlorhydrique, nous obtenons les dérivés aminosiloxylés correspondants :

— Triméthylsiloxy-2 propylamine (VI) : Rdt 81 %; $\acute{E}_{760}$ 128-130°; n_D^{20} 1,4365; d_4^{20} 0,874; $C_6H_{17}NOSi$: calculé %, N 9,53; Si 19,05; trouvé %, N 9,91, Si 18,70.

— Triméthylsiloxy-2 butylamine (VII) : Rdt 75 %; $\acute{E}_{760}$ 138-140°; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,860; $C_{17}H_{19}NOSi$: calculé %, C 52,17; H 11,80; N 9,13; Si 17,39; trouvé %, C 49,48; H 11,67; N 8,70; Si 17,41.

— Triéthylsiloxy-2 butylamine (VIII) : Rdt 88 %; $\acute{E}_{25}$ 125°; n_D^{20} 1,4451; d_4^{20} 0,874; $C_{10}H_{25}NOSi$: calculé %, N 6,90; Si 13,74; trouvé %, N 7,05; Si 14,00.

Le chlorure de *p*-nitrobenzoyle réagit sur (VII) et (VIII) pour donner uniquement le dérivé O- et N-*p*-nitrobenzoylé de l'amino-1 butanol-2 [F 119-120° (2)].

Précisons que le dérivé O- et N-*p*-nitrobenzoylé de l'amino-2 butanol-1 (action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle sur l'amino-2 butanol-1 en présence de triéthylamine et en solution dans le benzène) fond à 167°.

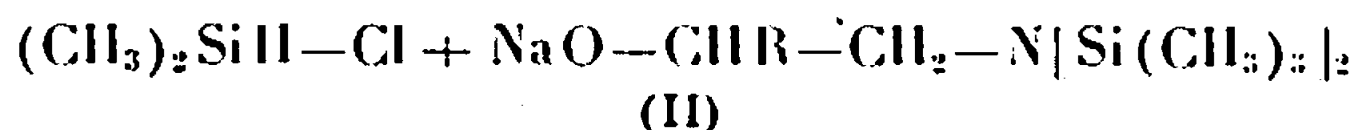
L'addition de (I) sur les époxydes-1,2-linéaires est donc univoque et les composés obtenus sont les dérivés sodés (II) de N-bis-(triméthylsilyl) amino-1 alcanols-2. Ces dérivés sodés réagissent sur les trialcoylchlorosilanes en donnant les composés O- et N-siliciés correspondants (III, IV, V).

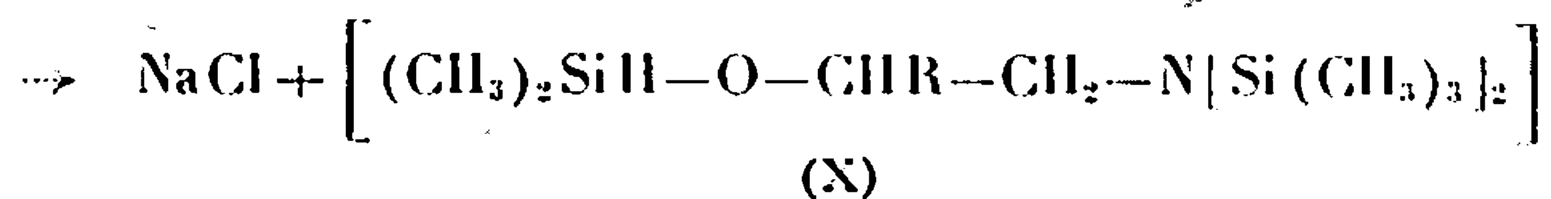
2. Action du diméthylchlorosilane sur (II). — Nous observons une réaction inattendue. En effet lorsque nous faisons réagir le diméthylmonochlorosilane [$(CH_3)_2SiHCl$] sur (II) en solution dans l'éther, nous recueillons les époxydes correspondants ainsi que l'hexaméthyl-1.1.1.3.3.3 diméthylsilyl-2 disilazane (IX) (Rdt 75 à 80 %), que nous avons synthétisé par ailleurs [action du diméthylmonochlorosilane sur (I)] : $\acute{E}_{760}$ 180-181°; n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 0,831; $C_8H_{25}NSi_3$: calculé %, N 6,40; Si 38,35; trouvé %, N 6,35; Si 38,50.

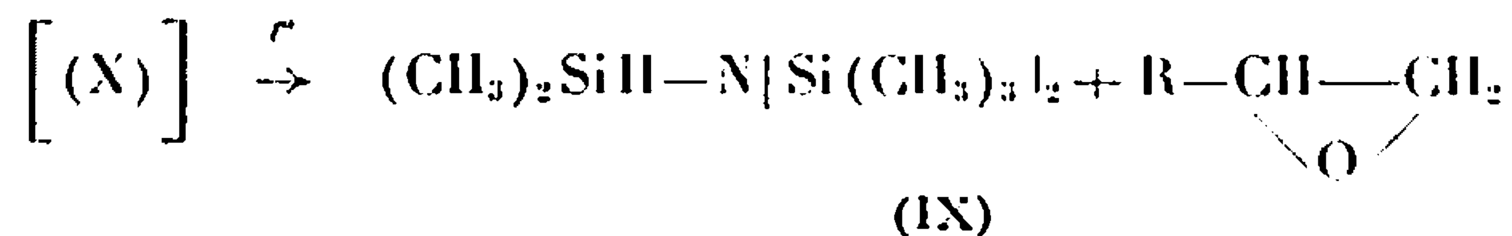
L'époxyde se forme lentement, après addition du diméthylchlorosilane, au cours du chauffage au reflux de l'éther (20 % en 1 h, 70 % en 24 h).

Nous n'isolons donc pas par distillation, le N-bis (triméthylsilyl) amino-1 diméthylsiloxy-2 alcane (X) attendu; par contre il paraît hors de doute qu'il se forme puis se décompose en l'époxyde correspondant et le silazane (IX).

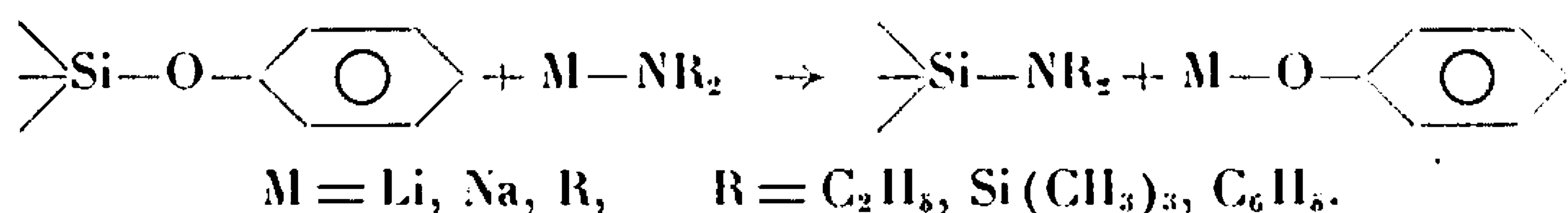
Les équations de réaction seraient les suivantes :





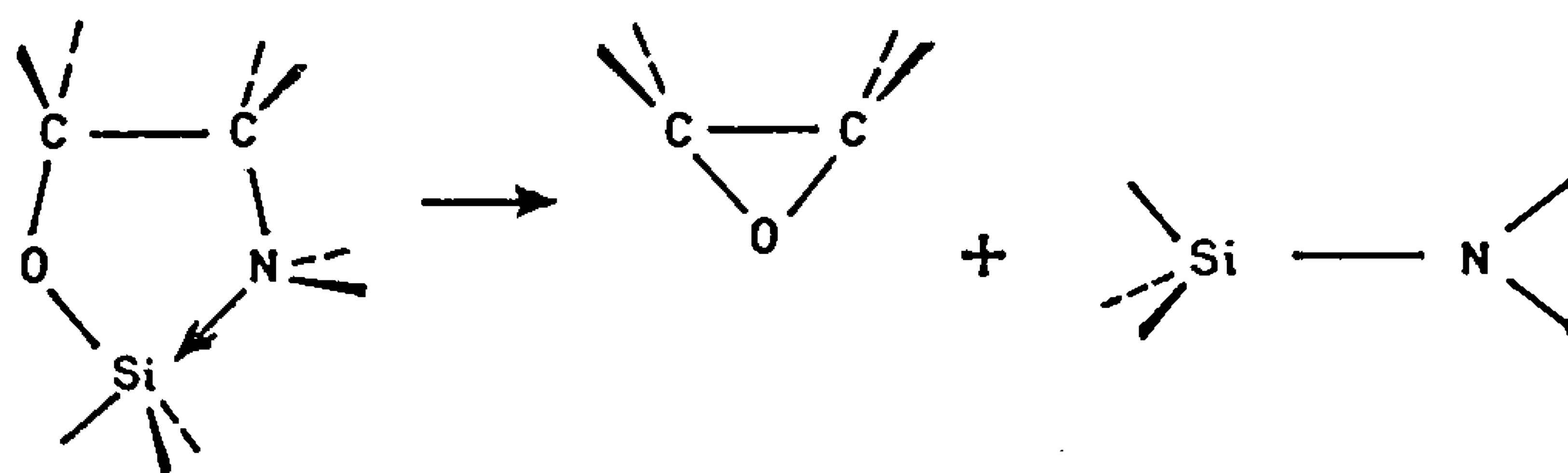


Nous remarquons que la dernière réaction fait apparaître le passage d'une liaison Si—O à une liaison Si—N, passage dont la littérature ne signale à notre connaissance, que très peu d'exemples. Ainsi Wannagat, Geymayer et Schreiner ([3]) l'observent en faisant réagir sur des phénoxysilanes des dérivés alcalins d'amines ou de silazanes :



Dans notre cas, il s'agit d'une réaction différente, intramoléculaire.

Le résultat obtenu nous permet de penser qu'il existe dans les N-bis (triméthylsilyl) amino-1 diméthylsiloxy-2 alcanes (X) une véritable liaison de coordination entre l'atome d'azote et l'atome de silicium porté par l'oxygène, ce qui expliquerait la décomposition observée :



L'existence d'une telle liaison de coordination entre l'atome d'azote et celui de silicium a été déjà démontrée dans de nombreux cas.

Dans les dérivés trialcoylsiloxylés (III, IV et V) cette liaison serait plus faible, l'atome de silicium lié à l'oxygène étant beaucoup moins dégagé que lorsqu'un de ses substituants est un atome d'hydrogène.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

([1]) A. C. Cope, P. A. Trumbull et E. R. Trumbull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2844.

([2]) R. Ghirardelli et H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 738.

([3]) U. Wannagat, P. Geymayer et G. Schreiner, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 99.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des coordinats dans la dimérisation des oléfines par les sels de métaux nobles associés aux organo-aluminiques.* Note (*) de MM. **Nhu-Hung Phung** et **Gilles Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la distribution des isomères des produits de dimérisation du propylène par les systèmes catalytiques résultant de l'action du dichloroéthylaluminium sur les dérivés halogénés des métaux nobles. On montre l'influence de la nature du métal de transition et des coordinats qui lui sont associés sur la sélectivité et la vitesse de la dimérisation.

Récemment, quelques travaux se rapportant à la dimérisation des oléfines par les sels halogénés des métaux nobles ont été publiés. Cramer utilise pour la dimérisation de l'éthylène le chlorure de rhodium dans l'éthanol [1], ce catalyseur a été appliqué à la codimérisation de l'éthylène ou du propylène avec différents diènes [2]. Gemert et Wilkinson ont signalé la dimérisation de l'éthylène par le di-μ-chloro-dichloro-bis (éthylène) dipalladium [3]. Wilke et Bogdanovic [4] ont utilisé des composés bis π-allyl des métaux de transition du groupe VIII dans la dimérisation du propylène. Enfin, tout récemment Ketley et coll. [5] ont mis en évidence les complexes catalytiques de la dimérisation des oléfines par le chlorure de palladium en présence de solvants chlorés, déjà décrite par Kuzunoki et coll. [6].

Au cours d'une étude de la dimérisation des oléfines par les sels des métaux du groupe VIII associés aux chloroalkylaluminium, nous avons

TABLEAU I.

Dimérisation du propylène.

Catalyseurs.	Coordinats.	Conversion (%).	Dimères (%).	Oligomères (%).
$PdCl_2$	–	75	64	36
$PdBr_2$	–	73	30	70
PdI_2	–	46	32	70
$PtCl_2$	–	41	25	75
$RhCl_3$	–	81	53,8	46,2
$RhCl_3$, $3H_2O$	–	86	60	40
$IrCl_3$	–	37	22,8	77,2
$PdCl_2$	TPP	58,3	84,5	15,5
$PdCl_2$	TPAs	60	26	74
$PdCl_2$	TPSb	83,6	68	32
$RhCl_3$, $3H_2O$	TPP	87	78	22
$RbCl_3$, $3H_2O$	TPSb	87,5	66,5	33,5
$RhCl_3$, $3H_2O$	TPBi*	86	72	28

C_3H_6 : 100 cm³. Temps de réaction : 6 h (* 1 h).

Température : 40°C. $AlC_2H_5Cl_2$: 2,5 mmoles; catalyseur : 0,55 mmole; coordinat : 0,1 mmole.

TPP, triphénylphosphine; TPAs, triphénylarsine; TPSb, triphénylantimoine; TPBi, triphénylbismuth.

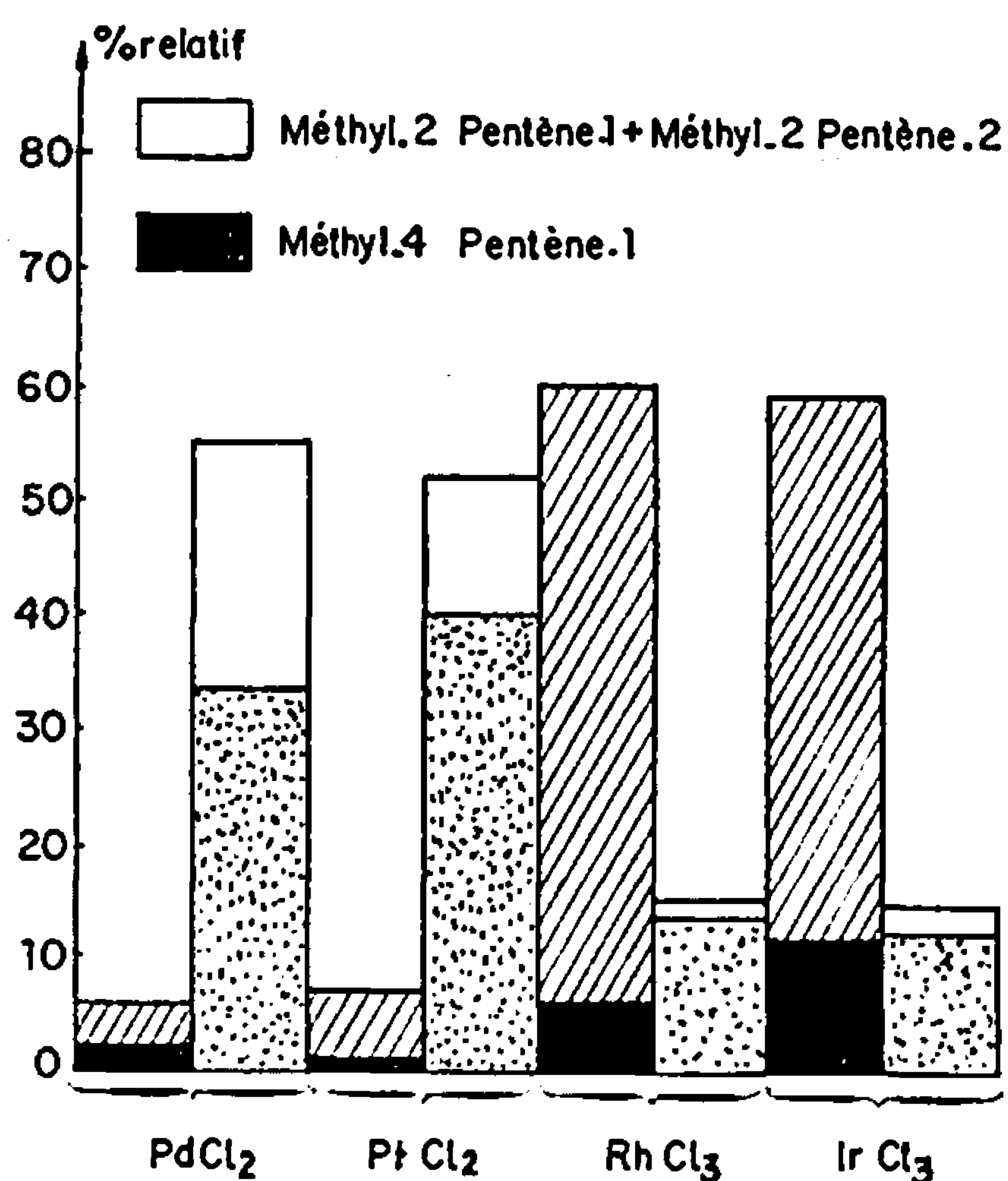


Fig. 1. DIMERISATION DU PROPYLENE : C_3H_6 = 100 cm³ temps de réaction = 6 heures — température 40°C Al $C_2H_5Cl_2$ = 2,5 Mmoles — MXn (M = Pd, Pt, Rh, Ir) (n = 2,3) = 0,55 Mmole

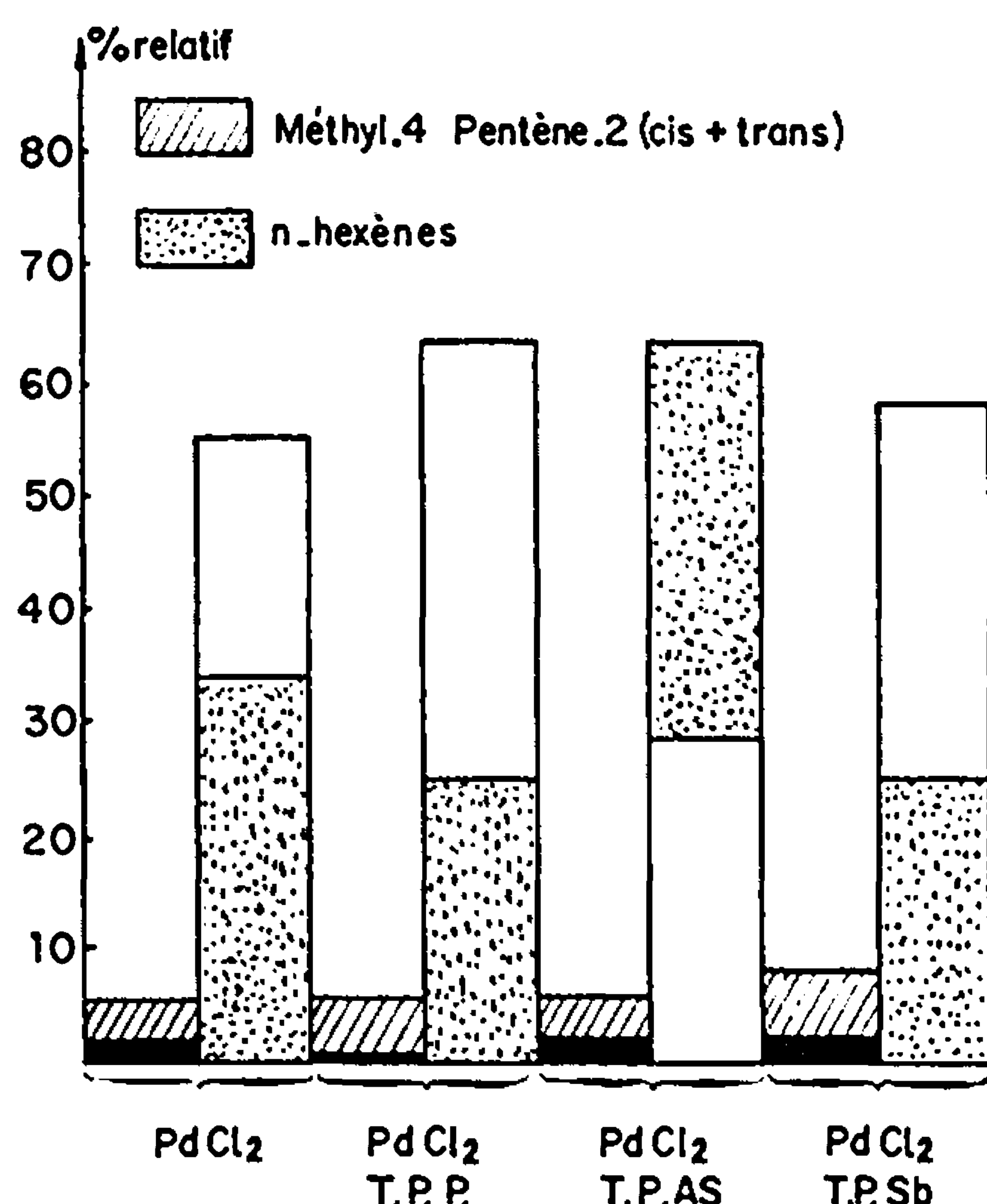


Fig. 2. EFFET DES COORDINATS: C_3H_6 = 100 cm³ — temps de réaction, 6 heures — Température 40°C $AlC_2H_5Cl_2$ = 2,5 Mmoles — $PdCl_2$ = 0,55 Mmole Coordinats = 0,1 Mmole (TPP = $(C_6H_5)_3P$, TPAs = $(C_6H_5)_3As$, TPSb = $(C_6H_5)_3Sb$)

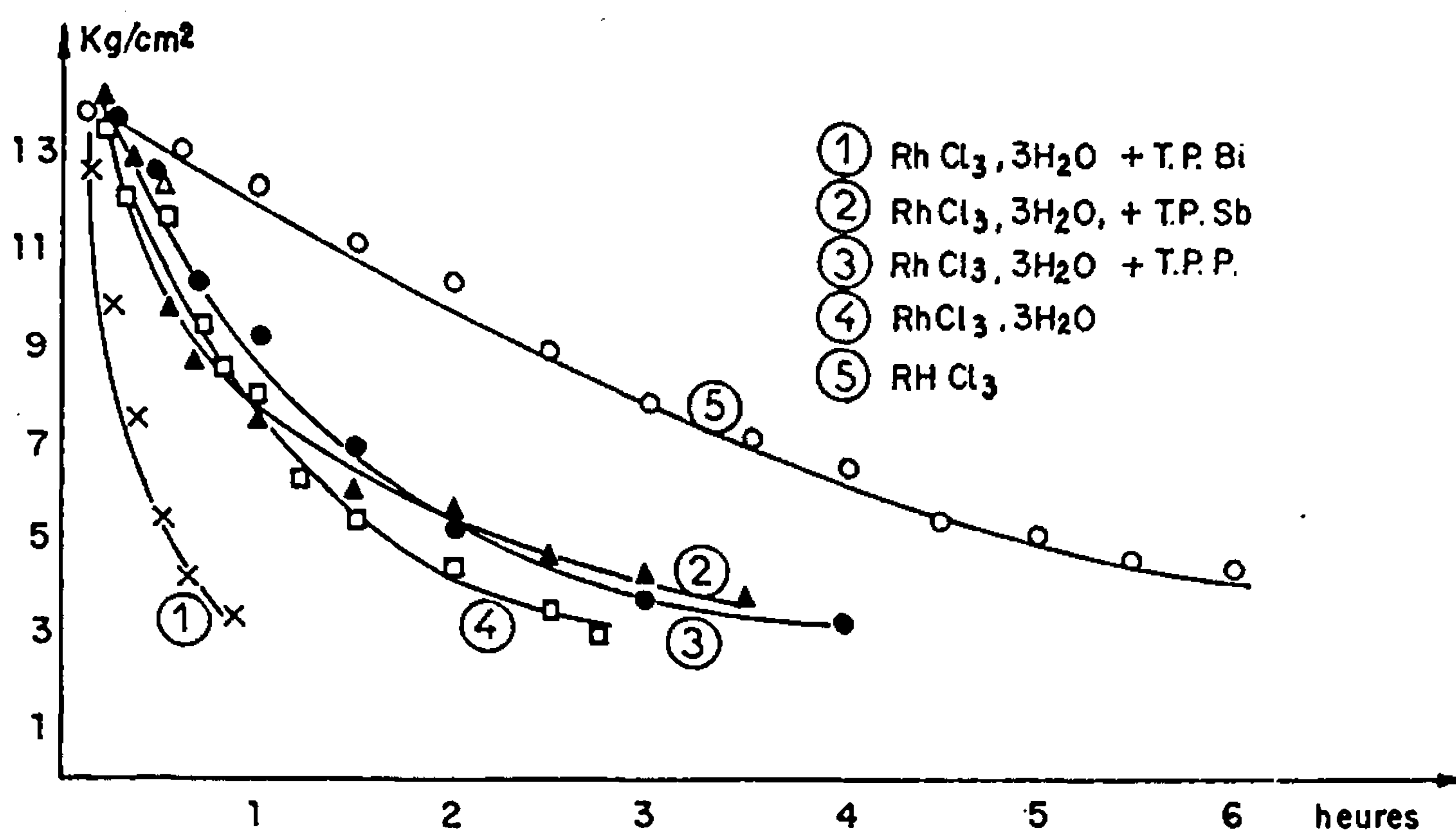


Fig. 3. INFLUENCE DES COORDINATS SUR LA VITESSE DE REACTION. C_3H_6 = 100 cm³. Température de réaction = 40°C. Al $C_2H_5Cl_2$ = 2,5 M moles. Catalyseur = 0,55 M mole Coordinat, 0,1 Mmole.

mis en évidence l'influence de certains coordinats sur la sélectivité et sur l'activité catalytique de ces systèmes.

Nous avons rassemblé ici quelques-uns des résultats obtenus avec le propylène :

Le propylène liquide est introduit dans un autoclave en acier inoxydable contenant le sel du métal noble et le coordinat éventuellement employé.

On introduit ensuite le dichloroéthylaluminium et l'on porte la température à 40°C. On suit le taux d'avancement de la réaction par la diminution de la tension de vapeur. La composition du mélange de dimères est déterminée par chromatographie en phase vapeur après élimination par distillation des oligomères supérieurs.

Le tableau I et la figure 1 illustrent les résultats obtenus avec les chlorures de palladium, de platine, de rhodium et d'iridium; la figure 2 montre la modification des sélectivités résultant de l'emploi de différents coordinats dans le cas du chlorure de palladium.

On constate que la distribution des structures au sein du mélange de dimères dépend du métal de transition utilisé. Le comportement de chaque métal est lié à son pouvoir isomérisant; à ce sujet, le chlorure d'iridium est le moins isomérisant ([7]). Ainsi les rapports méthyl-4 pentène-1/méthyl-4 pentène-2 *cis* + *trans* et méthyl-2 pentène-1/méthyl-2 pentène-2 observés au début de la réaction n'évoluent pas au cours du temps et restent entre 0 et 5 h fixés à 1,7.

Alors que les coordinats halogénés (Cl^-, Br^-, I^-) sont sans influence sur la sélectivité de la dimérisation, certains coordinats à caractère basique modifient considérablement la répartition des structures (*fig.* 2).

D'une façon générale, les métaux nobles ne favorisent pas (ou très peu) l'addition tête-à-tête, on ne décèle en effet le diméthyl-2.3 butène-1 qu'à l'état de traces.

Dans le cas du chlorure de rhodium, l'addition de coordinats ne modifie ni la sélectivité, ni la conversion en dimères, mais augmente notablement la vitesse de la réaction (*fig.* 3). Le chlorure de rhodium anhydre est moins actif que le chlorure de rhodium hydraté.

La substitution au dichloroéthylaluminium d'organoaluminiques plus réducteurs et moins associés ($AlEt_2Cl$, $AlEt_3$) conduit à une désactivation rapide du catalyseur accompagnée d'un précipité métallique noir.

Dans le cas des butènes-1 ou 2 la dimérisation par le chlorure de palladium + $AlEtCl_2$ conduit à la formation d'oligomères supérieurs en quantité importante.

L'ensemble de ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure plus détaillée.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

([1]) R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4717.
([2]) T. Alderson, E. L. Jenner et R. V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5638.
([3]) J. T. Van Gemert et P. R. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 645.
([4]) G. Wilke, B. Bogdanović et coll., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 151.
([5]) A. D. Ketley, L. P. Fisher, A. J. Berlin, C. R. Morgan, E. H. Gorman et T. R. Steadman, *Inorg. Chem.*, 6, n° 4, 1967, p. 657.
([6]) J. Kusunoki et R. Katsuno, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 2021.
([7]) N. H. Phung, Y. Chauvin et G. Lefebvre, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Institut Français du Pétrole,*
1 et 4, avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Simmons et Smith à la synthèse de cétones α-cyclopropaniques.* Note (*) de M. **Honoré Monti**, transmise par M. Henri Normant.

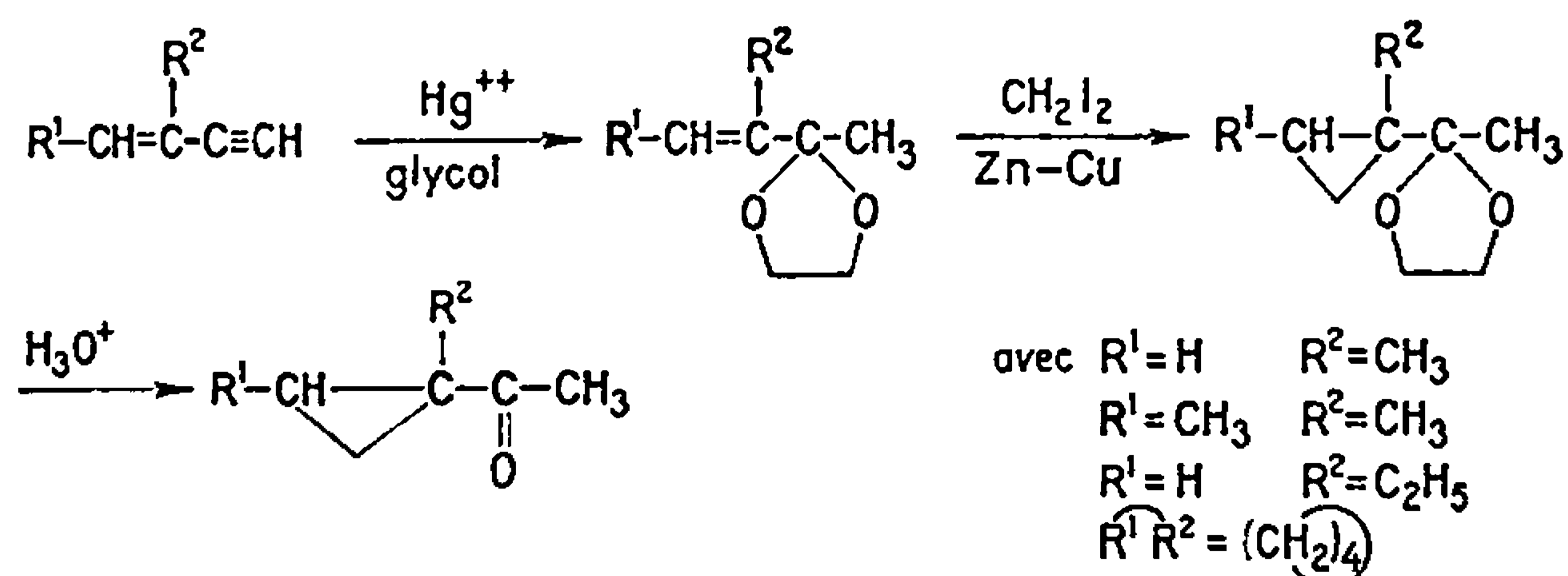
L'éthylène-glycol s'additionne sélectivement sur la triple liaison des carbures énynes conjugués pour donner des éthylène-cétals α-éthyléniques sans qu'il y ait migration de la double liaison. L'action du réactif de Simmons-Smith (iodure de méthylène-couple zinc-cuivre) sur ces derniers conduit aux éthylène-cétals cyclopropaniques correspondants qui, par hydrolyse, libèrent les cétones attendues.

Il est bien connu que le réactif de Simmons et Smith réagit suivant une réaction bimoléculaire avec les oléfines pour donner un cyclopropane [(1), (2)]. Cette méthode de transfert de méthylène a été appliquée aux cétones α, β-éthyléniques en vue d'effectuer la synthèse des cétones α-cyclopropaniques correspondantes [(3), (4)]. Les résultats obtenus montrent que la réaction est soumise à certaines restrictions mal connues.

Tableau I.

Ényne traité.	Dioxolanne obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D.	I. R. (cm⁻¹).
$CH_2=C(CH_3)-C\equiv CH$	H, H, CH_3, C—CH_3, H, H, O, O	70 (39)	1,4340 (25°C)	3 095 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 015 déformation du cycle 1 040 ν(C—O) éther
$CH_3-CH=C(CH_3)-C\equiv CH$	H_3C, H, CH_3, C—CH_3, H, H, O, O	74 (17)	1,4392 (22°C)	3 095 ν_{as} (CH_2 du ccyle) 1 005-1 025 déformation du cycle 1 047 ν(C—O) éther
$CH_2=C(C_2H_5)-C\equiv CH$	H, H, C_2H_5, C—CH_3, H, H, O, O	72 (15)	1,4432 (22°C)	3 095 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 015 déformation du cycle 1 040 ν(C—O) éther
C≡CH	O, O, C—CH_3	52 (0,6)	1,4740 (22°C)	3 095 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 015 déformation du cycle 1 042 ν(C—O) éther

La méthode que nous proposons utilise les dioxolannes α, β-éthyléniques et paraît être générale. Elle repose sur le schéma réactionnel suivant :



Les dioxolannes α, β-éthyléniques sont obtenus par acétalisation directe des énynes conjugués en présence d'un catalyseur préparé à partir d'oxyde rouge de mercure, d'acide trichloracétique et de trifluorure de bore ([5]). Dans ces conditions, on observe l'addition du glycol sur la triple liaison

TABLEAU II.

Cétones.	É (°C/mm Hg).	n_D.	Fusion* DNPH (°C).	I. R. (cm⁻¹).	R. M. N. (δ en parties par million).
cyclopropyl, (b) CH_3, (a) $C-CH_3$, O	52 (41)	1,4300 (23°C)	166	3 096 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 025 déformation du cycle 1 686 ν (C=O)	(a) singulet à δ = 1,97 (b) singulet à δ = 1,30 Protons du cycle : 2 multiplets centrés à δ = 0,89
(c) H_3C, (b)** CH_3, (a) $C-CH_3$, O	56 (19)	1,4382 (22°C)	116	3 077 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 026 déformation du cycle 1 692 ν (C=O)	(a) singulet à δ = 2 Les protons cyclopropaniques et CH_3 portés par le cycle : massif de 0,2 à 1,5 [on peut pointer (b) à 1,28; (c) à 1,12]
C_2H_5, (a) $C-CH_3$, O	60 (23)	1,4362 (22°C)	128	3 082 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 020-1 035 (déformation du cycle) 1 681 ν (C=O)	(a) singulet à δ = 1,9 Protons du —C_2H_5 et protons du cycle : massif centré autour de 1,2
bicyclo, O, $C-CH_3$	67 (4)	1,4810 (22°C)	133	3 080 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 680 ν (C=O)	Multiplet à δ = 0,6 (1 proton) Multiplet à δ = 1,1–1,9 (9 protons) Singulet à δ = 1,95 (3 protons) Multiplet à δ = 2,25–2,7 (1 proton)

(*) Les analyses sont en accord avec les structures proposées.

(**) La stéréochimie a été établie par comparaison avec un échantillon authentique préparé à partir du tiglate de *n*-butyle.

sans qu'il y ait migration de la liaison double en β, γ (ce résultat est établi par examen des spectres de R. M. N. des produits).

L'action du réactif de Simmons et Smith sur ces dioxolannes — dans les conditions habituellement utilisées ([1]) — conduit aux dioxolannes cyclopropaniques attendus, dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau I.

Les cyclopropylcétones sont ensuite libérées par hydrolyse acide au moyen de l'acide phosphorique 0,1 N. A titre d'exemple, les constantes physiques de quatre cyclopropylcétones obtenues par cette méthode sont présentées dans le tableau II.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

([1]) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5323 et 81, 1959, p. 4256.

([2]) E. P. Blanchard et H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1337 et 1347.

([3]) Y. Armand, R. Perraud, J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1893.

([4]) J. M. Conia et J. C. Limasset, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3151.

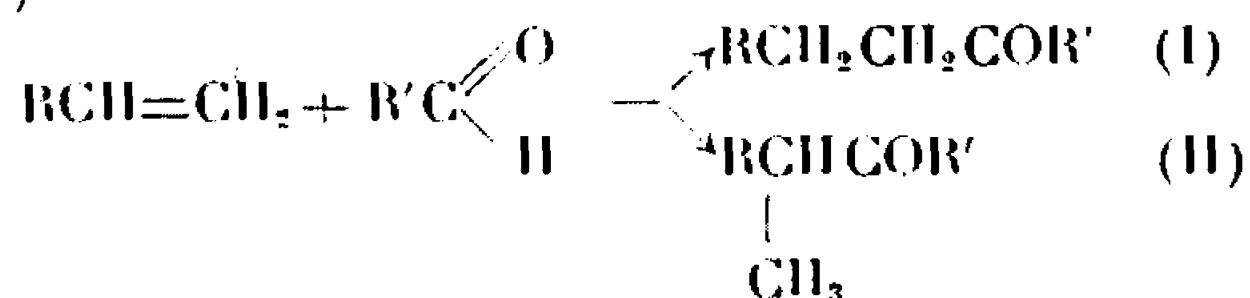
([5]) Raphael, *acetylenic compounds in organic synthesis*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie CB.BG section B,
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme d'addition radicalaire des aldéhydes aux oléfines.* Note (*) de M. ROBERT LALANDE, Mme MARIE-JOSÈPHE BOURGEOIS et M. YVES BAZILE, transmise par M. Henri Normant.

Les aldéhydes réagissent sur les oléfines, en présence de peroxydes, en donnant, à côté des cétones attendues, un aldéhyde d'addition. Ce résultat indique que l'attaque radicalaire de l'aldéhyde initial s'effectue également sur un atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone en α du carbonyle.

L'addition radicalaire des aldéhydes sur les oléfines terminales, en présence de peroxyde de di-*t*-butyle ou de peroxyde de benzoyle, conduit à des cétones (I).



Récemment, il a été montré que, par action du butanal sur certaines oléfines, il se formait, avec des rendements de 3 à 10 %, des cétones du type (II) ([1]).

L'un d'entre nous a également signalé que l'acétaldéhyde s'additionnait sur le β-pinène en donnant, à côté de la méthyl (*p*-menthène-1 yl-7) cétone (III *a*), du *p*-menthène-1 yl-7 éthanal (IV *a*) en faible proportion (moins de 5 %) ([2]). Cet aldéhyde avait été mis en évidence par résonance magnétique nucléaire et l'identification réalisée par chromatographie en phase vapeur.

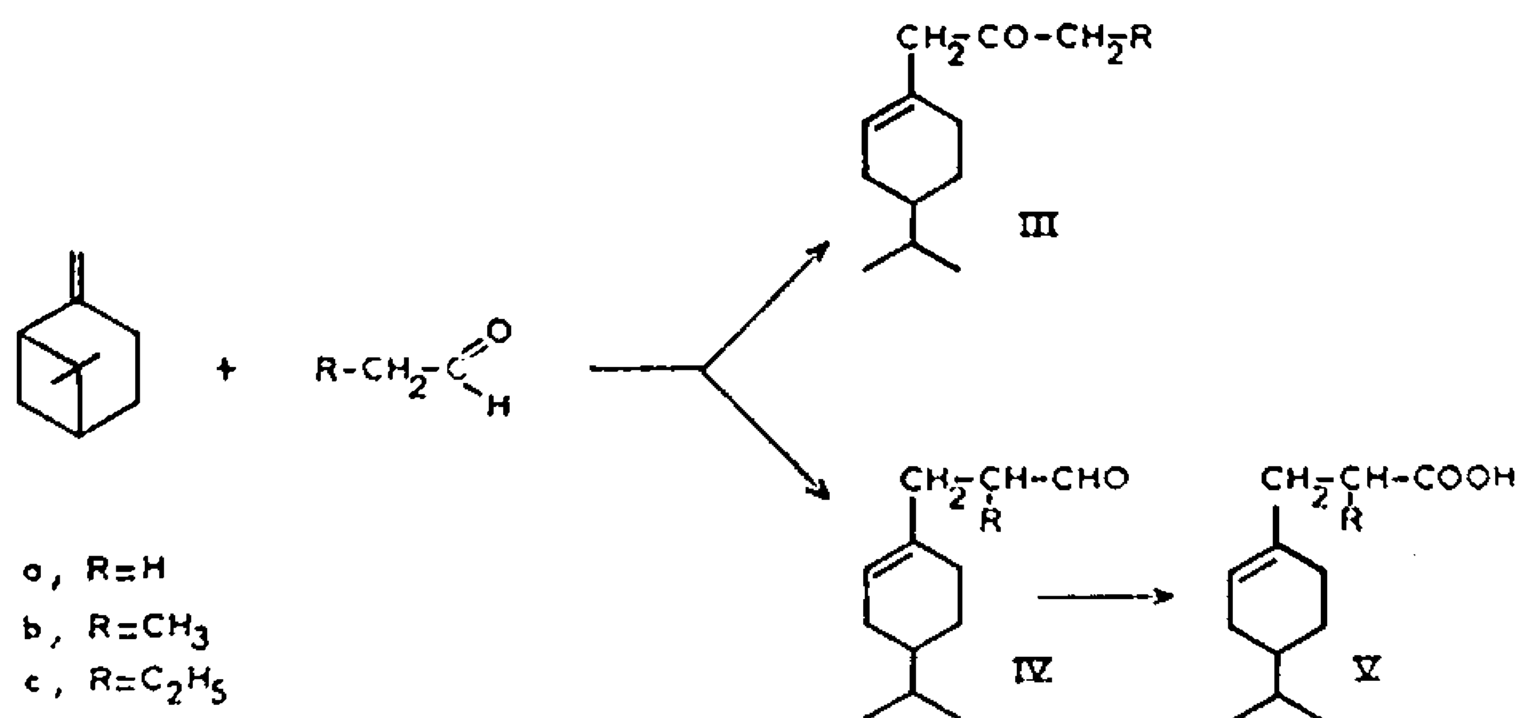
Or, dans les réactions radicalaires, l'atome d'hydrogène d'un méthylène est plus labile que celui d'un méthyle. Ceci nous a donc conduits à envisager l'addition radicalaire du propanal et du butanal sur le β-pinène. Dans les deux cas, nous avons constaté la formation d'un aldéhyde d'addition. Ces résultats nous ont alors amenés à reprendre l'étude de l'action des aldéhydes sur les oléfines terminales et en particulier sur l'octène-1.

ADDITION DES ALDÉHYDES SUR LE β-PINÈNE. — L'aldéhyde, le β-pinène et le peroxyde de benzoyle, dans un rapport molaire 10/1/0,2, sont maintenus à l'autoclave à 80-90° pendant 10 h. Le rendement global en produit d'addition est de l'ordre de 60 %.

L'examen par résonance magnétique nucléaire et par infrarouge du produit brut, après élimination des réactifs n'ayant pas réagi, indique la présence d'un aldéhyde. Le dosage de la fraction aldéhydique réalisé par résonance magnétique nucléaire montre que le mélange réactionnel contient environ 35 % d'aldéhyde d'addition avec le propanal et 20 % avec le butanal. Ceci est confirmé par la chromatographie en phase gazeuse

des alcools obtenus par réduction des dérivés carbonylés dont la séparation satisfaisante n'a pu être réalisée.

L'aldéhyde (IV *b*) ou (IV *c*) est séparé de la cétone par sa combinaison bisulfitique, puis régénéré. Il est identifié par ses constantes et par chromatographie en phase vapeur à un échantillon de référence préparé par l'un de nous suivant une autre méthode [3]. De plus, les aldéhydes ont été oxydés par Ag_2O en acides correspondants (V). Ces acides sont identifiés (constantes, sel de S-benzylisothiouronium, chromatographie en phase vapeur des esters méthyliques) à ceux obtenus par addition directe d'acides ou d'anhydrides sur le β-pinène [4].



Éthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone (III *b*). — $C_{13}H_{22}O$: $É_{0,1}$ 80°; n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 0,9136; $[\alpha]_D^{20}$ — 25°,1.

Calculé %, C 80,36; H 11,41; O 8,23; trouvé %, C 80,58; H 11,39; O 8,55.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1717 cm⁻¹.

Semicarbazone, $C_{14}H_{25}N_3O$: F 150°; calculé %, C 66,89; H 10,03; N 16,72; O 6,36; trouvé %, C 66,55; H 10,03; N 16,87; O 6,36.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{19}H_{26}N_4O_4$, F 63°; calculé %, C 60,94; H 7,00; N 14,97; O 17,09; trouvé %, C 60,99; H 7,15; N 14,92; O 17,10.

Propyl (p-menthène-1 yl-7) cétone (III *c*). — $C_{14}H_{24}O$: $É_{0,1}$ 86°; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 0,9060; $[\alpha]_D^{20}$ — 18°,8.

Calculé %, C 80,71; H 11,61; O 7,68; trouvé %, C 80,71; H 11,54; O 7,94.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1716 cm⁻¹.

Semicarbazone, $C_{15}H_{27}N_3O$: F 124°; calculé %, C 67,88; H 10,26; N 15,83; O 6,06; trouvé %, C 67,81; H 10,31; N 15,97; O 6,11.

(p-menthène-1 yl-7)-2 propanal (IV *b*). — $C_{13}H_{22}O$: $É_{0,1}$ 72°; n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 0,9137; $[\alpha]_D^{20}$ — 76°,6.

Calculé %, C 80,36; H 11,41; O 8,23; trouvé %, C 80,22; H 11,52; O 8,42.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$, 1731 cm⁻¹; bande ν_{C-H}, 2 707 cm⁻¹.

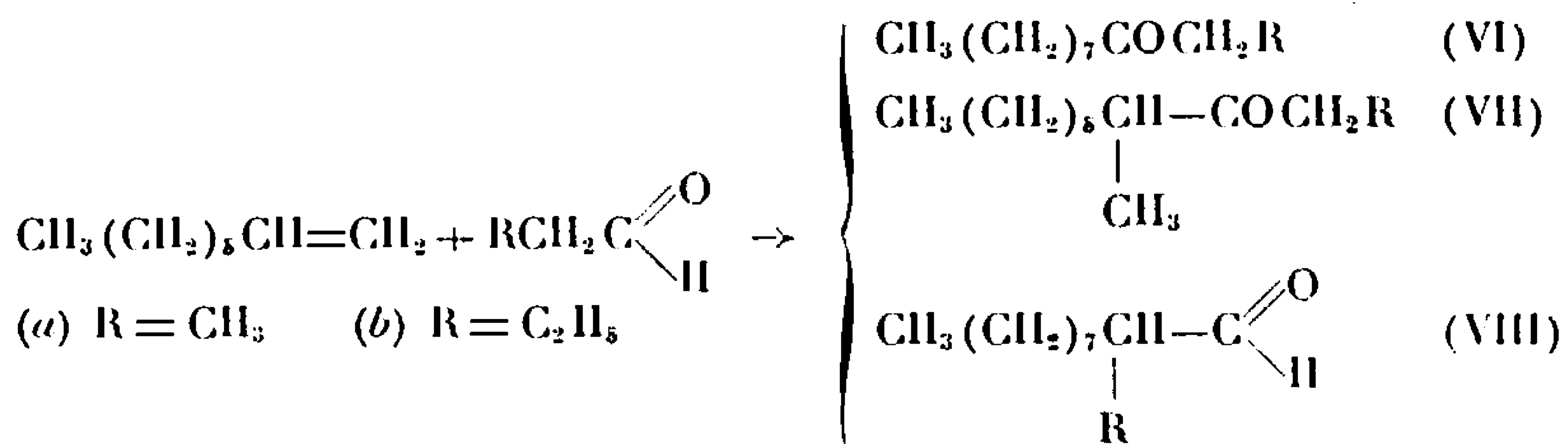
Semicarbazone : $C_{14}H_{25}N_3O$: F 156°; calculé %, C 66,89; H 10,03; N 16,72; O 6,36; trouvé %, C 67,15; H 10,00; N 16,72; O 6,54.

(*p-menthène*-1 *yl*-7)-2 *butanal* (IV *c*). — $C_{14}H_{24}O$: $É_{0,1}$ 83°; n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 0,9102; $[\alpha]_D^{20}$ — 71°.

Calculé %, C 80,71; H 11,61; O 7,68; trouvé %, C 80,78; H 11,54; O 7,96.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$, 1730 cm⁻¹; bande ν_{C-H}, 2 702 cm⁻¹.

ADDITION DES ALDÉHYDES SUR L'OCTÈNE-1. — On opère dans les conditions précédentes mais avec un rapport molaire 5/1/0,1. Le rendement est d'environ 45 % avec le propanal et 55 % avec le butanal. Le dosage par résonance magnétique nucléaire indique une proportion d'aldéhyde d'environ 20 % avec le propanal et 10 % avec le butanal. Ces résultats sont également confirmés par chromatographie en phase gazeuse des alcools de réduction correspondants.



Avec le propanal, l'aldéhyde d'addition est séparé de la partie cétonique par sa combinaison bisulfitique. Le méthyl-2 décanal (VIII *a*) est identifié (constantes, chromatographie en phase gazeuse, semicarbazone) à un échantillon de référence préparé par oxydation du tosylate de méthyl-2 décanol-1 à l'aide du diméthyl-sulfoxyde.

Avec le butanal, nous n'avons pas séparé l'aldéhyde d'addition, mais il a été identifié par chromatographie en phase vapeur à l'éthyl-2 décanal (VIII *b*) obtenu par oxydation du tosylate d'éthyl-2 décanol-1.

Nous avons également vérifié que les aldéhydes conduisent, par oxydation, aux acides correspondants, identifiés à des échantillons de référence (sel de S-benzylisothiouronium et chromatographie en phase vapeur des esters méthyliques).

Dans les deux cas, la fraction cétonique est essentiellement constituée par l'undécanone-3 (VI *a*) ou la dodécanone-4 (VI *b*) mais, par chromatographie en phase vapeur, on met en évidence (environ 5 %), comme cela a déjà été signalé (¹), la formation de méthyl-4 décanone-3 (VII *a*) ou de méthyl-5 undécanone-4 (VII *b*).

Méthyl-2 décanal (VIII *a*). — $C_{11}H_{22}O$; $É_{0,2}$ 64°; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8265.

Calculé %, C 77,58; H 13,02; O 9,40; trouvé %, C 77,24; H 12,92; O 9,38.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$, 1731 cm^{-1}; bande ν_{C-H}, 2703 cm^{-1}.

Semicarbazone : $C_{12}H_{25}N_3O$: F 80°; calculé %, C 63,40; H 11,08; N 18,48; O 7,04; trouvé %, C 63,06; H 11,11; N 18,56; O 7,40.

Éthyl-2 décanal (VIII *b*). — $C_{12}H_{24}O$: $É_{0,1}$ 65°; n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 0,8444.

Calculé %, C 78,20; H 13,12; O 8,68; trouvé %, C 77,70; H 13,09; O 9,13.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{C=O}$, 1730 cm^{-1}; bande ν_{C-H}, 2700 cm^{-1}.

(*) Séance du 16 août 1967.

([1]) G. I. Nikishin, M. G. Vinogradov et R. V. Kereselidze, *Zh. Org. Khim.*, 2, 1966, p. 1918.

([2]) R. Lalande, B. Paskoff et M. Cazaux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1083.

([3]) R. Lalande et M. Cazaux (à paraître).

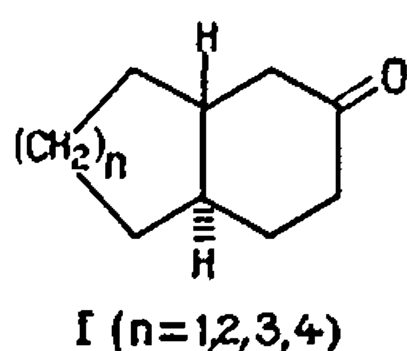
([4]) J. Moulines et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3387.

(*Chimie appliquée, Institut du Pin,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

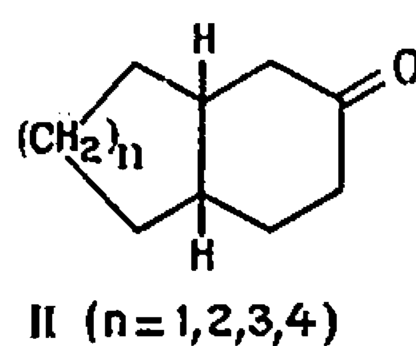
CHIMIE ORGANIQUE. — Trans *et* cis-*bicyclo*-[6.4.0] *dodécanones*-10. *Orientation stérique comparée de la réduction de cétones α-éthyléniques et de phénols*. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Chapat** et **Jean Crassous**, transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs décrivent la synthèse des *trans* et *cis*-bicyclo-[6.4.0] dodécanones-10 et mettent en évidence la variation de l'orientation stérique de réductions de même nature en fonction de la série bicyclique envisagée.

L'étude stéréochimique que nous avons entreprise dans la série bicyclique saturée, résultant de la fusion du cyclohexane avec un cycle de grandeur variable (I et II, $n = 1, 2, 3$) [1], nous a amenés à réaliser la synthèse des *cis* et *trans*-bicyclo-[6.4.0] dodécanones-10 (I et II, $n = 4$).



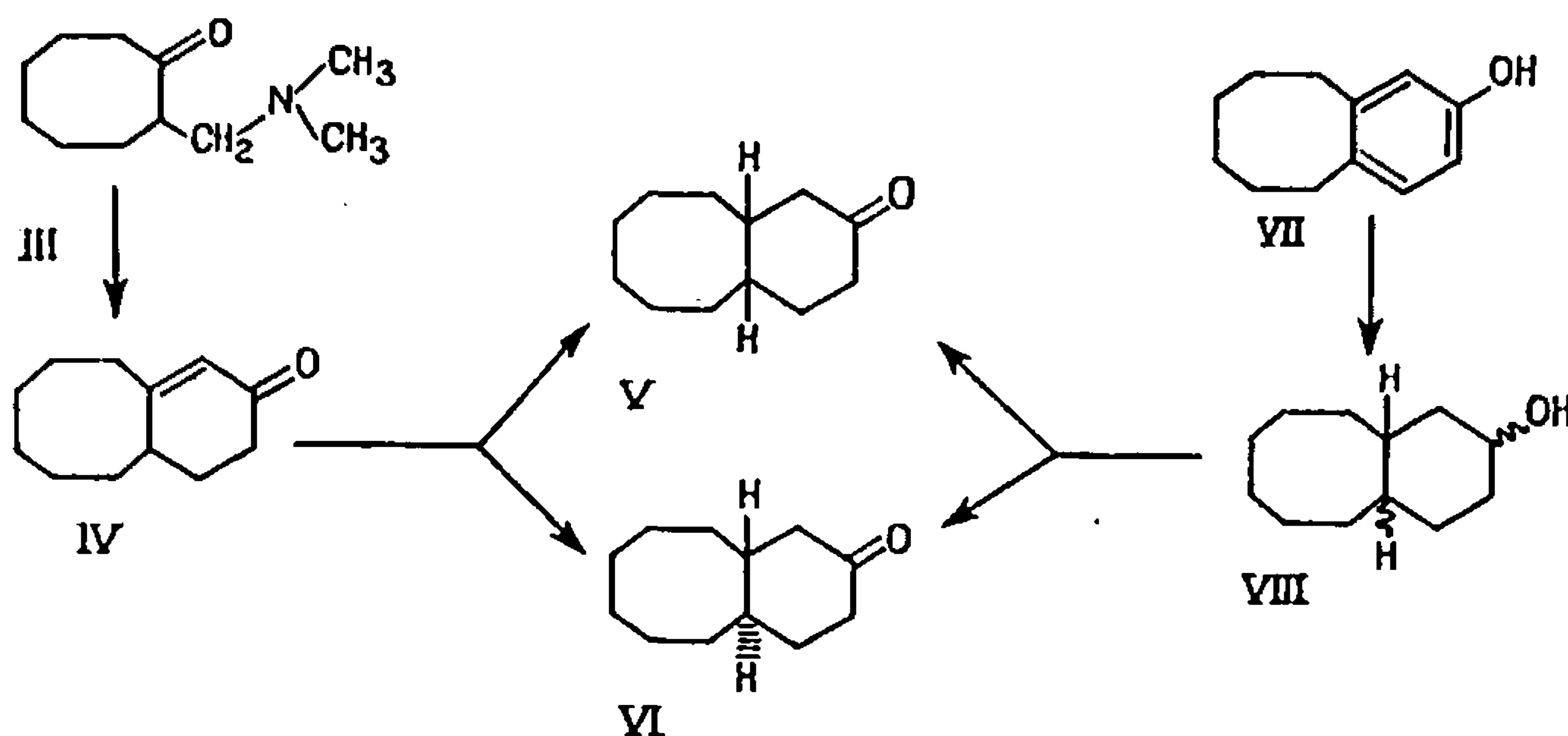
I (n=1,2,3,4)



II (n=1,2,3,4)

1. *Trans*-BICYCLO-[6.4.0] DODÉCANONE-10 (VI). — 1° *Réduction de la bicyclo*-[6.4.0] *dodécène*-8 *one*-10 (IV). — Cette cétone (IV), encore inconnue, est obtenue par application de la réaction de Robinson-Mannich [2] à la cyclooctanone. La N-diméthyl-aminométhyl-2 cyclooctanone (III) (picrate F 148°) condensée avec l'acétylacétate d'éthyle conduit avec un rendement de 50 % à la cétone éthylénique (IV) (semicarbazone F 245°, dinitrophénylhydrazone F 170°). La réduction de celle-ci par le sodium dans l'ammoniac à —40° en présence de dioxane conduit, après oxydation du mélange de cétones et d'alcools saturés, ainsi formés, aux *cis* et *trans*-bicyclo-[6.4.0] dodécanones-10 (V : 23 %; VI : 77 %).

Une séparation par C.P.L.V. permet d'isoler la *trans*-bicyclo-[6.4.0] dodécanone-10 (VI) : $\text{É}_{0,5} = 113°$, $\nu(C=O)$; 1710 cm^{-1} (semicarbazone F 244°, dinitrophénylhydrazone F 115°).



2° *Orientation stérique comparée des réductions des cétones α-éthyléniques homologues* (IX, $n = 1, 2, 3, 4$). — Le tableau I résume les proportions respectives de cétones de structure bicyclique *trans* et *cis* (I et II, $n = 1, 2, 3, 4$) obtenues par réduction de cétones α-éthyléniques (IX, $n = 1, 2, 3, 4$) selon la méthode précédente (Na, NH_3, $ClNH_4$). Ces réductions sont effectuées séparément sur chaque cétone, soit encore sur un mélange équimoléculaire de chacune d'elles, assurant ainsi des conditions expérimentales identiques. Les pourcentages sont évalués par analyse en C.P.L.V., du produit brut (alcools et cétones) issu de la réaction, et des cétones qui en résultent par oxydation.

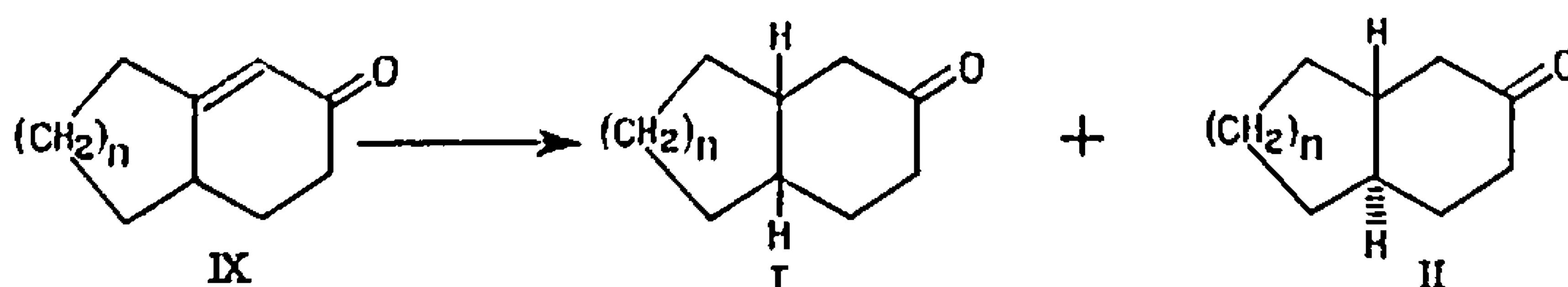


TABLEAU I.

		$n = 1$.	$n = 2$.	$n = 3$.	$n = 4$.
Na, NH_3 :	*trans* (I) / *cis* (II)	87/13	99/1	87/13	77/23
Pd/C :	*trans* (I) / *cis* (II)	1/99	7/93	11/89	15/85

Parmi les réductions des différentes cétones α-éthyléniques envisagées (IX, $n = 1, 2, 3, 4$), seule la réduction de la bicyclo-[4.4.0] décène-1 one-2 (IX, $n = 2$), conduit très préférentiellement aux dérivés saturés (99 %) (alcools ou cétones) de structure bicyclique *trans*, en accord avec les résultats de différents auteurs [(3), (4)] qui avaient opéré dans des conditions analogues (Li; NH_3).

Dans les trois autres cas, nous avons constaté que la réduction n'est plus stéréospécifique. La formation simultanée de composés de structure bicyclique *trans* (prédominants) et *cis*, paraît être liée, conformément au mécanisme proposé par G. Storck et S. D. Darling (5), à une différence de stabilité thermodynamique des configurations *cis* et *trans* de l'anion énolate intermédiaire, moins importante que celle qui se manifeste dans la série décalinique ($n = 2$). La protonation axiale du carbone angulaire de l'anion intermédiaire sous ses configurations *trans* et *cis* (permise) conduit ainsi au mélange des cétones isomères (I et II, $n = 1, 3, 4$).

2. *Cis*-BICYCLO-[6.4.0] DODÉCANONE-10 (V). — 1° *Hydrogénation catalytique de la bicyclo-*[6.4.0] *dodécène-*8 *one-*10 (IV), *et orientation stérique comparée de l'hydrogénation catalytique de cétones α-éthyléniques homologues* (IX, $n = 1, 2, 3, 4$). — La réduction catalytique, en présence de palladium sur charbon, de la cétone α-éthylénique (IV) en solution alcoolique renfermant 15 % de ClH conduit, à 85 % de *cis*-bicyclo-[6.4.0] dodécanone-10 (V)

et à 15 % de son isomère *trans* (VI). Cette méthode de réduction appliquée séparément aux cétones α-éthyléniques homologues (IX, $n = 1, 2, 3, 4$), ou à un mélange équimoléculaire de celles-ci, fournit (tableau I) des quantités croissantes de cétone isomère *trans* (II, $n = 1, 2, 3, 4$), au fur et à mesure de l'augmentation du cycle accolé au cyclohexane fonctionnel. Cette réaction ne se révèle stéréosélective que dans le cas de la réduction de la bicyclo [4.3.0] nonène-1 one-3 (IX, $n = 1$), en accord avec les résultats rapportés antérieurement [(5), (6)].

2° *Hydrogénation catalytique de l'hydroxy-4' benzo-1.2 cyclooctène* (VII), *et orientation stérique comparée de l'hydrogénation de phénols homologues* X ($n = 1, 2, 3, 4$). — La synthèse précédente ne permettant pas d'obtenir la cétone (V) à l'état pur, nous nous sommes adressés à l'hydrogénation du phénol (VII). Ce phénol F 53° est préparé par sulfonation suivie de la fusion alcaline du benzo-1.2 cyclooctène (Rdt 45 %).

a. Hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney : Elle est effectuée à 150° sous 125 atm et conduit après oxydation des alcools formés à 70 % de cétone *cis* (V) et 30 % de cétone *trans.*

b. Hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de ruthénium : Effectuée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, cette méthode fournit presque *exclusivement* les alcools saturés de structure bicyclique *cis* (XI, $n = 4$) qui sont oxydés en *cis*-bicyclo-[6.4.0] dodécanone-10 (V), $\acute{E}_{0,5}$ 115°; $\nu(C{=}O)$: 1710 cm^{-1} (semicarbazone F 199°, dinitrophénylhydrazone F 144°, oxime F 96°).

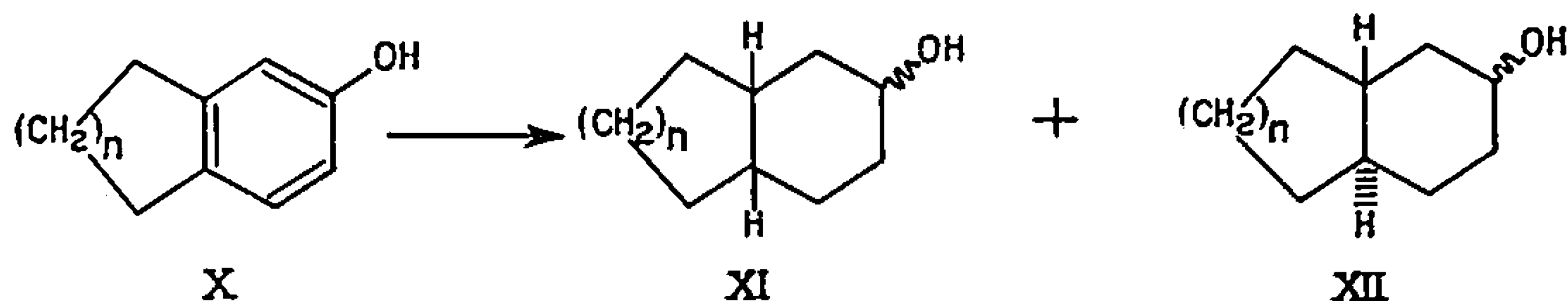


TABLEAU II.

		$n = 1.$	$n = 2.$	$n = 3.$	$n = 4.$
Ni Raney :	*cis* (XI) / *trans* (XII)	97/3	82/18	75/25	70/30
RuO_2 :	*cis* (XI) / *trans* (XII)	99/1	97/3	97/3	99/1

Le tableau II résume les pourcentages d'alcools (XI, XII, $n = 1, 2, 3, 4$) de structure bicyclique *cis* et *trans* issus de l'hydrogénation catalytique des phénols homologues (X, $n = 1, 2, 3, 4$) en présence de nickel Raney ou d'oxyde de ruthénium :

Parmi les hydrogénations catalytiques étudiées, en présence de nickel Raney, seule celle de l'indanol-5 (X, $n = 1$) fournit presque exclusivement les alcools de structure bicyclique *cis* (XI, $n = 1$). Les hydrogénations

catalytiques en présence d'oxyde de ruthénium sont, au contraire, et indépendamment de la nature du phénol (IX, $n = 1, 2, 3, 4$), très stéréosélectives. Ceci paraît être lié à la très faible hydrogénolyse qui caractérise les hydrogénations catalytiques en présence d'oxyde de ruthénium [7].

En conclusion : L'orientation stérique de la réduction par le sodium dans l'ammoniac des cétones α-éthyléniques (IX, $n=1, 2, 3, 4$), ou de leur hydrogénation catalytique en présence de palladium est étroitement liée à la structure de ces cétones. S'il en est de même, à un moindre degré cependant, pour les hydrogénations catalytiques des phénols (X, $n = 1, 2, 3, 4$) en présence de nickel Raney, cette relation disparaît pour les hydrogénations en présence d'oxyde de ruthénium qui se révèlent très stéréosélectives dans tous les cas envisagés.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) R. Granger, J.-P. Chapat et J. Crassous, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 646.

(2) H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1027.

(3) E. E. Van Tamelen et W. C. Proost Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3622.

(4) R. L. Augustine, *J. Org. Chem.*, 1958, p. 1853.

(5) G. Storck et S. D. Darling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1512.

(6) V. Prelog et M. Zimmermann, *Helv. chim. Acta*, 32, 1949, p. 2360.

(7) R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker Inc., New York, 1965, p. 72.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut de Pharmacie industrielle
et *Faculté de Pharmacie de Montpellier,*
avenue Charles-Flahaut, Montpellier, Hérault.)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-CINQUIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1967

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de réduction de la wüstite solide à l'intérieur des frontières de son domaine propre.* Note (*) de M. **Claude Carel**, transmise par M. Paul Pascal.

A. Mise en évidence de régimes de réduction distincts. — P. F. J. Landler et K. L. Komarek (¹) ont repris l'étude de la cinétique de la réduction isotherme du protoxyde de fer ou wüstite. Ils ont utilisé la thermogravimétrie en maintenant l'échantillon à l'intérieur du domaine d'existence de cet oxyde (²), grâce à des mélanges oxydoréducteurs d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Nous avons entrepris l'analyse numérique des résultats expérimentaux des auteurs, au-dessus de 910°C (³), dans l'hypothèse où l'équation de la cinétique est de la forme simple

$$\frac{\Delta M}{\Delta M_0} = kt^n, \tag{1}$$

où ΔM est la perte de masse à l'instant t et ΔM_0 la perte totale de masse lors du passage de l'équilibre avec un mélange gazeux initial à un nouvel équilibre avec un nouveau mélange gazeux imposé et produisant la réduction.

Dans la mesure où l'équation (1) représente le phénomène, la transformée logarithmique

$$\log \frac{\Delta M}{\Delta M_0} = \log k + n \log t \tag{2}$$

est linéaire et il est possible de déterminer numériquement les coefficients k et n par la méthode des moindres carrés, à partir des résultats expérimentaux des auteurs, à 950, 1000 et 1050°C (¹).

Cette analyse met en évidence quatre régimes distincts de réduction repérés I, II, III et IV, dans l'ordre des coefficients n décroissants et caractérisés par 4 droites de régression d'équation (²). Les valeur de $\log k$ et de n sont données dans le tableau où sont portés les coefficients de corrélation linéaire r des groupes de points correspondants, pour chacun des essais considérés, ceux-ci sont désignés par un numéro d'ordre selon (¹).

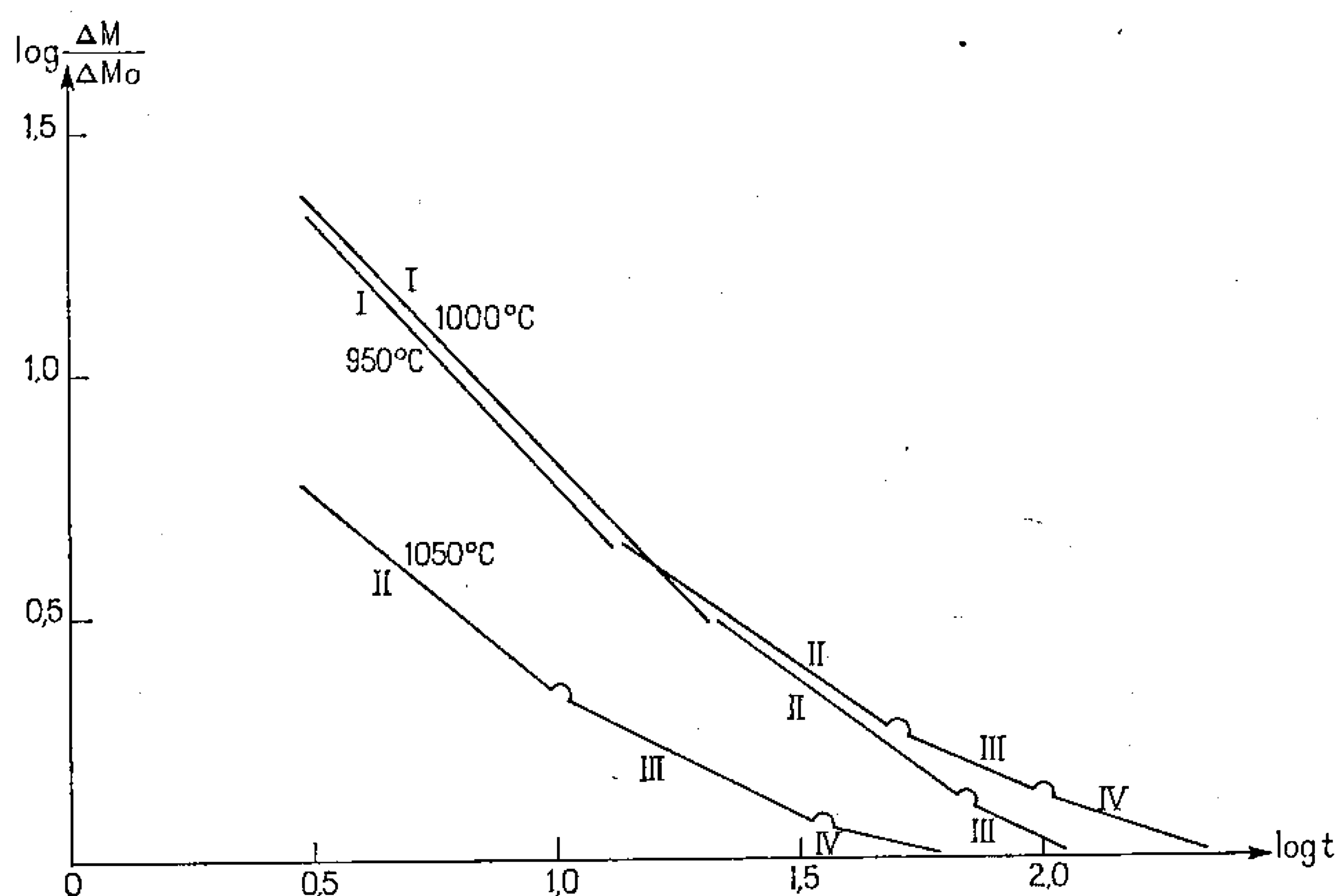
La figure représente, dans les coordonnées de l'équation (²), trois courbes moyennes obtenues aux trois températures ci-dessus. Faisons d'abord quelques remarques :

1° Les cinétiques obtenues à 950 et 1000°C sont proches l'une de l'autre et différentes de la cinétique obtenue à 1050°C. La barrière de métastabilité de 1010°C (⁴) entre les wüstites 2 et 3 pourrait expliquer cet écart.

2° Lors du passage, en coordonnées logarithmiques, des régimes II à III puis des régimes III à IV, il y a continuité de la courbe représentative avec une courbure au voisinage de l'intersection des deux droites correspondantes. Le passage des régimes II à IV est observé une seule fois à 950°C avec le même aspect (n° 27).

3° Lors du passage des régimes 1 à II, il y a au contraire discontinuité, la masse de l'échantillon étant constante pendant un petit intervalle de temps.

4° Le coefficient n augmente lorsque la température passe de 950 à 1000°, puis à 1050°C, au moins pour les deux régimes de réduction les plus fréquents II et III. Or P. F. J. Landler et K. L. Komarek [4], en accord avec d'autres auteurs [[5], [6]], ont supposé que la vitesse de réduction est contrôlée par deux phénomènes distincts : une réaction de surface



Courbes cinétiques moyennes de la variation de masse en fonction du temps, en coordonnées logarithmiques. Les régimes de réduction sont repérés de I à IV.

solide-gaz et la diffusion massique des atomes de fer. Dans ces conditions, la part revenant à l'un de ces deux phénomènes pourrait varier avec la température, ce qui se traduirait par une variation de n et de k dans l'équation (1).

B. Interprétation des phénomènes. — Il est possible de calculer le coefficient de diffusion massique D du fer à partir des cinétiques de variation de masse, à l'aide de l'équation

$$1 - \frac{\Delta M}{\Delta M_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{L^2}} \tag{3}$$

qui constitue une solution approchée de l'équation complète de la diffusion dans une lame de wüstite d'épaisseur L exposée sur ses deux faces à la réduction chimique dans l'hypothèse où la réaction est contrôlée exclusivement par la diffusion [7].

TABLEAU I.

Coefficients numériques des droites d'équation (2).

Nº d'ordre.	θ° C.	Régime I. n.	Régime I. —log k.	Régime I. r.	Régime II. n.	Régime II. —log k.	Régime II. r.
26	952	–	–	–	0,7526	1,4968	0,9936
27	952	1,0683	1,7749	0,9555	0,6698	1,3293	0,9977
28	949	1,1281	2,0249	0,9981	0,6619	1,4327	0,9967
35	949	–	–	–	0,7041	1,5249	0,9987
17	1004	1,0606	2,0258	0,9998	0,7199	1,6020	0,9912
18	1003	1,0940	1,8011	0,9953	0,6611	1,3898	0,9965
19	1003	–	–	–	0,7697	1,4219	0,9963
20	1001	–	–	–	0,7435	1,4082	0,9987
32	1049	–	–	–	0,8109	1,2365	0,9988
33	1051	–	–	–	0,8021	1,1822	0,9989
34	1050	–	–	–	0,8587	1,1024	0,9997

Nº d'ordre.	θ° C.	Régime III. n.	Régime III. —log k.	Régime III. r.	Régime IV. n.	Régime IV. —log k.	Régime IV. r.
26	952	0,4365	0,9803	0,9989	–	–	–
27	952	–	–	–	0,3358	0,7430	0,9928
28	949	0,4178	0,9833	0,9939	–	–	–
35	949	0,4327	1,0233	0,9968	–	–	–
17	1004	–	–	–	–	–	–
18	1003	–	–	–	–	–	–
19	1003	0,5101	1,0527	0,9922	–	–	–
20	1001	0,4621	0,9805	0,9954	–	–	–
32	1049	0,4120	0,7791	0,9959	0,2217	0,2328	0,9200
33	1051	0,5358	0,8947	0,9992	0,2383	0,4658	0,9991
34	1050	0,5661	0,8567	0,9978	0,2830	0,2181	0,9953

La transformée logarithmique de l'équation (3) :

$$\log\left(1-\frac{\Delta M}{\Delta M_0}\right)=\log\frac{8}{\pi^2}-\frac{\pi^2 D \log e}{L^2}t \qquad (4)$$

appliquée à chacun des quatre régimes de réduction conduit à des coefficients de corrélation linéaire des points définissant les droites, qui sont tout à fait comparables à ceux qui sont donnés dans le tableau (fréquemment 0,999). Dans ce cas, le coefficient D déjà déterminé [1] se rapproche de celui que nous obtenons, à l'aide de la pente de l'équation (4), pour le premier régime de diffusion qui se présente (régime I ou II).

Il est possible de déterminer les énergies d'activation de la diffusion pour les deux régimes de réduction les plus fréquents, respectivement

$$E_{II} = 43\,700 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad E_{III} = 30\,300 \text{ cal/mole}.$$

Cette dernière valeur est en accord avec celles qui sont données dans la littérature (7).

La cinétique de la réduction de la magnétite en wüstite dans des mélanges H_2-H_2O est caractérisée par une équation linéaire d'après Lewis et coll. (5). Il est très probable que le premier régime de réduction rencontré au cours de certaines cinétiques (régime I) correspond à cette transformation. La discontinuité observée en fonction du temps lors du passage des régimes I à II serait caractéristique de cette transformation du premier ordre.

Les trois régimes suivants de la cinétique correspondent probablement à l'intervention au cours de la réduction des trois variétés de wüstite W_1, W_2, W_3 mises en évidence thermodynamiquement (2), puis confirmées structuralement (8).

C. Conclusion. — Cette analyse numérique serait une nouvelle confirmation de l'existence de trois variétés de wüstite. Elle permet de caractériser chacune d'elles par un coefficient de diffusion massique du fer et une énergie d'activation de la diffusion. Des expériences systématiques au-dessus de la température de 910°C sont en cours afin de développer cette étude.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) P. F. J. Landler et K. L. Komarek, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 138.
(2) P. Vallet et P. Raccah, *Revue de Métallurgie*, 62, 1965, p. 1.
(3) P. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3496.
(4) P. Vallet, M. Kleman et P. Raccah, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.
(5) J. M. Quets, M. Wadsworth et J. R. Lewis, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 1186.
(6) J. O. Edstroem et G. Bitsianis, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 760.
(7) R. L. Levin et J. B. Wagner, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 159.
(8) C. Carel, *Thèse de Doctorat*, Rennes, série B, n° d'ordre 58, n° de série 27.

(Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mobilité du radical anion du nitrobenzène dans le nitrobenzène.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Georges Cauquis**, transmise par M. Louis Néel.

Les charges négatives injectées en concentration très faible (10^{-8} ion-g/l) par l'application d'une haute tension à des électrodes métalliques plongeant dans du nitrobenzène pur présentent une mobilité qui laisse prévoir, pour une solution infiniment diluée du dérivé alcalin radicalaire $C_6H_5NO_2K$ dissous dans le nitrobenzène, un nombre de transport anionique $n_- = 0,88$, à 25°C. Des mesures conductimétriques ou électrométriques effectuées sur des solutions de ce sel dans le nitrobenzène devraient permettre de faire la distinction entre les divers mécanismes d'injection qui ont été proposés.

La détection, dans le nitrobenzène pur soumis à un champ électrique intense, d'un signal de résonance paramagnétique électronique attribuable au radical anion du nitrobenzène ([1]), doit être rapprochée du comportement électrique de ce solvant tel qu'il a été révélé par une étude électro-optique de la répartition transitoire du champ électrique effectuée récemment par Jeanmaire ([2]).

Dans les expériences de ce dernier, l'application d'un échelon de tension de 22 kV à des électrodes de nickel, planes et parallèles, distantes de 5,5 mm et plongeant dans du nitrobenzène pur successivement déshydraté, désoxygéné, distillé et enfin désionisé (résistivité apparente : $10^{10} \leqq \rho \leqq 10^{11}$ Ω.cm), fait apparaître dès les premières microsecondes des charges négatives au voisinage de la cathode. La concentration de ces charges croît pendant 1 ms jusqu'à une valeur voisine de 2.10^{12} charges élémentaires par centimètre cube, puis décroît ensuite très lentement. Le déplacement de ces hétérocharges négatives, de la cathode vers l'anode, tel qu'il est traduit par la configuration du champ variable avec le temps, permet d'en évaluer la mobilité à $\mu = 1,4.10^{-3}$ cm^2.V^{-1}.s^{-1} [([2]), p. 521]. Le nombre de radicaux anions créés au cours de nos études par résonance paramagnétique électronique ([1]) est du même ordre de grandeur que dans les conditions expérimentales de Jeanmaire. En outre, le courant nécessaire à l'apparition du signal R. P. E. (5 à 10 μA) est compatible avec la mobilité citée par cet auteur. Le phénomène d'injection d'électrons dans le solvant qui est ainsi observé peut être interprété de deux façons :

1° Les charges négatives sont identifiables à des radicaux anions du nitrobenzène issus de la réduction électrochimique d'une molécule neutre adsorbée à la surface de la cathode et occupant un état de surface facilitant le transfert d'un électron. Comme en électrolyse, la forme stable de l'anion est créée par la réaction d'électrode. La mobilité observée est donc celle de cet anion.

2° Des électrons sont émis par la cathode, leur mobilité d'abord très élevée décroît lors de leur propagation dans le liquide par suite du piégeage

sur les molécules [3]. La mobilité observée serait, soit celle des électrons venant d'être émis, soit celle des électrons progressivement piégés. La présence d'anions ne serait donc pas immédiate mais résulterait de l'évolution ultérieure des électrons émis.

La structure non résolue du spectre R. P. E. du radical anion du nitrobenzène dissous dans le nitrobenzène, large d'environ 8 Gs, correspond à une durée de vie $\tau \lesssim 10^{-8}$ s [4] et met en évidence la rapidité de la réaction d'échange entre radical et molécule apparentée. Ce phénomène pourrait rendre compte d'une valeur élevée de la mobilité par un mécanisme de Grotthus. Un moyen direct de vérifier la validité de la première interprétation serait de mesurer, en champ faible et en l'absence de toute émission électronique, la conductibilité équivalente limite du radical anion $C_6H_5NO_2^{\dot{-}}$ qui devrait valoir, en prenant pour mobilité celle des hétérocharges négatives observée en champ intense, environ 135 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ par équivalent-gramme et par litre.

La synthèse récente [5] du dérivé alcalin stable $C_6H_5NO_2K$ permet d'envisager une telle détermination sur des solutions de ce composé dans le nitrobenzène. Par voie conductimétrique, sachant que $\Lambda_0(K^+) = 17,8$ à 25°C [6], $\Lambda_0(C_6H_5NO_2^{\dot{-}}, K^+)$ devrait être d'environ 153 à la même température. Par voie électrométrique, le nombre de transport de l'anion, $n(C_6H_5NO_2^{\dot{-}})$, devrait être voisin de 0,88.

Le transfert rapide spin-molécule ($k \gtrsim 10^{-8}$ l.mole^{-1}.s^{-1}, à 25°C) [7] responsable de la disparition de la structure fine du spectre R. P. E. ne correspond cependant, ni dans les conditions de l'électrolyse, ni en champ intense, à l'électron solvaté tel qu'on l'observe dans un solvant voisin, le benzonitrile [8] (qui présente lors de son électrolyse, une raie unique et très fine) ou dans les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide (largeur : 0,1 Gs; potassium : 0,7 mole.l^{-1}) [9] et dans les amines (largeur : 0,2 Gs; potassium : 10^{-6} mole.l^{-1} dans $C_6H_5NH_2$) [10].

Il est important, toutefois, de noter la grande analogie qui existe entre ces différents exemples, analogie justifiée en particulier par les propriétés thermodynamiques de l'électron en solution dans l'ammoniac liquide indiquant une transition continue entre l'électron solvaté, stable dans les solutions diluées, et l'électron quasi libre, dans les solutions fortement concentrées [11]. La délocalisation croissante du spin non apparié, depuis le radical anion jusqu'à l'électron quasi libre, permet en principe le passage d'une conduction du type ionique au type électronique [12].

Rappelons que les solutions diluées des métaux dans l'ammoniac liquide et dans les amines présentent des propriétés électriques semblables à celles des électrolytes dissous dans les solvants de permittivité moyenne et ne possédant pas de liaisons hydrogène. La conductibilité équivalente limite relativement grande due à l'espèce anionique est décrite comme celle d'un électron solvaté qui serait l'analogue du proton solvaté dans les solvants associés par liaisons hydrogène [13].

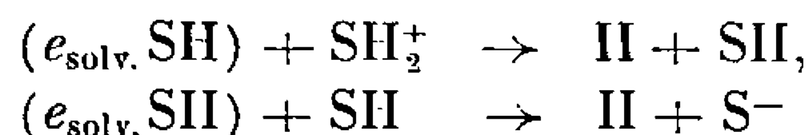
Les valeurs numériques portées dans le tableau suivant mettent en évidence ces particularités.

Solvant : NH_3, liquide.	Λ_0(Na, NH_3).	Λ_0(Na^+).	Λ_0($\bar{e}$ solv.).	n($\bar{e}$ solv.).
—33°C............	1022 [14]	140*	882*	0,863 [15]
—33,5°C..........	985 [16]	158 [16]	727*	0,788*
Solvant : Nitrobenzène.	Λ_0(K, $C_6H_5NO_2$).	Λ_0(K^+).	Λ_0($C_6H_5NO_2^{\dot{-}}$).	n($C_6H_5NO_2^{\dot{-}}$).
25°C...............	153*	17,8 [6]	135* [d'après [2]]	0,88*

Remarque. — Les valeurs déduites sont affectées d'un astérisque.

Les faits qui viennent d'être mentionnés montrent tout l'intérêt qu'il y aurait d'étudier simultanément l'évolution des propriétés électriques et paramagnétiques des solutions, dans les liquides organiques, de leurs dérivés radicalaires stables, introduits en concentration variable. Il y a tout lieu de penser qu'aux concentrations maximales devraient être observées, dans certains cas, des propriétés singulières semblables à celles des solutions métalliques dans l'ammoniac et les amines pour lesquelles la conduction électrique, après être passée par un minimum, augmente d'une manière extrêmement rapide avec la concentration en métal alcalin (modèle du métal liquide expansé).

Indiquons enfin que la conduction permanente dans les diélectriques liquides purs ne peut être attribuée à leurs radicaux ions que s'il s'agit de liquides aprotiques et non dissociés dans lesquels ces radicaux ions sont des formes stables de l'électron solvaté. Par contre, dans les liquides autodissociés même très purs, l'électron solvaté ne peut intervenir qu'à titre d'état intermédiaire dans les processus d'injection de charges et l'on ne saurait observer qu'une conduction transitoire dont la durée est limitée par l'existence, plus ou moins brève, de cet électron solvaté, ce dernier disparaissant par les réactions :



$$(e_{solv.}\,SH) + SH_2^+ \rightarrow H + SH,$$
$$(e_{solv.}\,SH) + SH \rightarrow H + S^-$$

qui ont été bien établies dans le cas de l'eau [17] et de l'ammoniac liquide [16].

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) G. Brière, G. Cauquis, B. Rose et P. Servoz-Gavin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 503.

(2) G. Jeanmaire, *Revue gén. Électr.*, 74, n° 6, 1965, p. 499.

(3) N. Felici, *Revue gén. Électr.*, 76, n° 5, 1967, p. 786.

(4) R. L. Ward et S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2086.

(5) A. Ishitani, K. Kuwata, H. Tsubomura et S. Nagateura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, n° 3, 1963, p. 1357; G. A. Russell et A. G. Bemis, *Inorg. Chem*, 6, n° 2, 1967, p. 403.

(6) C. R. Witschonke et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2472.

(7) T. Layloff, T. Miller et R. N. Adams, *Nature*, 205, 1965, p. 382.

([8]) P. Ludwig et R. N. Adams, *J. Chem. Phys.*, 37, n° 4, 1962, p. 828.

([9]) C. A. Hutchinson et R. C. Pastor, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 282.

([10]) R. Catteral et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6656.

([11]) G. Lepoutre, J. P. Lelieur et G. Leman, Communication présentée le 8 juin 1967 à la Société française des Électriciens.

([12]) S. A. Rice et J. Jortner, *Progress in Dielectrics*, VI, J. B. Birks et J. Hart, éd., Heywood, Londres, 1965, p. 184.

([13]) D. S. Berns, *Advances in Chemistry Series*, R. F. Gould, éd., American Chemical Society Publ., Washington, 1965, p. 82.

([14]) E. C. Evers et P. W. Frank, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 61.

([15]) C. A. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 864.

([16]) Valeurs citées par W. L. Jolly et C. J. Hallada, *Non-aqueous solvent systems*, T. C. Waddington, éd., Academic Press, New-York, 1965, p. 1.

([17]) E. J. Hart, *The hydrated electron* in *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 10e série, Masson, Paris, 1965, p. 1.

(Faculté des Sciences de Grenoble,
Institut Fourier, place du Doyen-Gosse
et *Laboratoire de Chimie Organique Physique* 2
du Centre d'Études nucléaires,
chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)

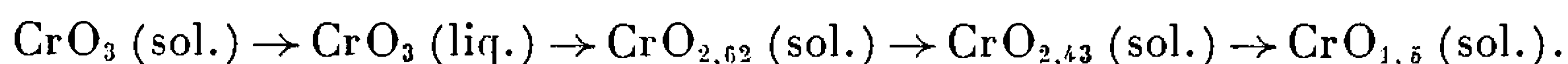
THERMOCHIMIE. — *Analyse enthalpique différentielle de l'anhydride chromique par microcalorimétrie.* Note (*) de MM. **Roger Richelmi** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

Détermination expérimentale des enthalpies de réaction au cours de la décomposition de l'oxyde CrO_3, par microcalorimétrie. Calcul de la chaleur de formation de l'oxyde Cr_8O_{21} : $H^f_{298} = -1114 \pm 7$ kcal et de l'oxyde $Cr_5O_{12} = -702 \pm 2,5$ kcal.

L'analyse thermopondérale de l'anhydride chromique entre la température ordinaire et 500°C a révélé l'existence de deux oxydes intermédiaires avant de donner le composé final Cr_2O_3 [1]. Le calcul de la composition attribue à ces oxydes les formules : $Cr_2O_{5,25}$ et $Cr_2O_{4,87}$. Ils ont une structure bien définie et ne présentent pas d'écart à la stœchiométrie. On peut leur attribuer respectivement les formules globales Cr_8O_{21} et Cr_5O_{12}.

La littérature scientifique ne donnant aucune information sur les propriétés thermodynamiques de ces oxydes, il nous a paru intéressant de procéder à une analyse enthalpique de la décomposition de l'oxyde CrO_3, afin d'en déduire l'enthalpie de formation des oxydes Cr_8O_{21} et Cr_5O_{12}. Nous avons utilisé un microcalorimètre Tian-Calvet [2] pour haute température, constitué par deux éléments montés en opposition. La décomposition de l'oxyde CrO_3 a été étudiée à température linéairement croissante grâce à une programmation électronique de la vitesse de chauffe.

Résultats expérimentaux. — L'anhydride chromique se décompose par chauffage à l'air libre, par perte d'oxygène : nous avons mesuré expérimentalement les enthalpies des réactions suivantes :



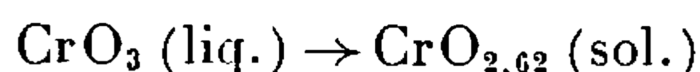
$$CrO_3\ (sol.) \rightarrow CrO_3\ (liq.) \rightarrow CrO_{2,62}\ (sol.) \rightarrow CrO_{2,43}\ (sol.) \rightarrow CrO_{1,5}\ (sol.).$$

L'anhydride chromique fond à 197°C. Cette fusion est accompagnée d'une légère décomposition exothermique, visible sur le thermogramme, correspondant à une perte de poids de 0,025 %. L'effet thermique global, endothermique, est égal à

$$\Delta H_1\ (470°K) = +3,4 \pm 0,2 \text{ kcal par mole de } CrO_3.$$

Les prises d'essais étaient de 400 mg environ et la vitesse de chauffe de 3°C/h.

C'est à partir de 218°C que le premier stade de décomposition est décelable sur le thermogramme. La réaction est lente (15 h), sa vitesse est maximale à 278°C. La réaction, terminée à 307°C, est exothermique. Nous proposons pour enthalpie de la réaction



$$CrO_3\ (liq.) \rightarrow CrO_{2,62}\ (sol.)$$

la valeur : $\Delta H_2\ (551°K) = -5,0 \pm 0,35$ kcal par mole de CrO_3.

Les prises d'essais étaient de 2 000 mg environ et la vitesse de chauffe de 6,5°C/h. Avec cette vitesse de chauffe, l'oxyde Cr_8O_{21} demeure stable pendant 5 h environ.

C'est à partir de 330°C que l'oxyde Cr_8O_{21} se décompose exothermiquement au cours d'une réaction lente (8 h) pour donner l'oxyde Cr_5O_{12}. La vitesse de la réaction est maximale à 365°C. L'effet thermique est terminé à 370°C : cependant dès cette température l'oxyde Cr_5O_{12} commence à se décomposer par perte d'oxygène, ce qui explique le fait qu'il n'a jamais pu être préparé à l'état pur. L'effet thermique lié à la réaction

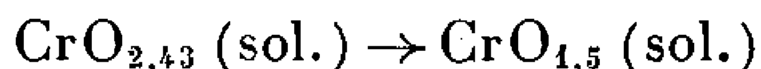


$$CrO_{2,62}\ (\text{sol.}) \rightarrow CrO_{2,43}\ (\text{sol.})$$

est faible. Nous proposons de lui attribuer la valeur

$$\Delta H_3\ (638°K) = -0,48 \pm 0,05 \text{ kcal par mole de } CrO_{2,62}.$$

A partir de 370°C l'oxyde Cr_5O_{12} se décompose endothermiquement pour donner le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3, produit final de la décomposition. La vitesse de la réaction est maximale à 420°C. La réaction est terminée à 432°C. Nous proposons pour enthalpie de la réaction



$$CrO_{2,43}\ (\text{sol.}) \rightarrow CrO_{1,5}\ (\text{sol.})$$

la valeur

$$\Delta H_4\ (693°K) = +5,3 \pm 0,4 \text{ kcal par mole de } CrO_{2,43}.$$

Les prises d'essais étaient de 600 mg.

Enthalpie de formation des oxydes intermédiaires. — Les enthalpies de réaction mesurées par microcalorimétrie sont données à la température à laquelle la réaction se produit. Pour calculer les enthalpies de réaction à l'état normal, il faut connaître les chaleurs spécifiques des réactifs et des produits de la réaction. La chaleur spécifique de l'oxyde Cr_2O_3 en fonction de la température est connue (3); par contre, nous avons dû estimer celles des oxydes Cr_8O_{21}, Cr_5O_{12} et CrO_3 à l'aide de la règle de Neumann et Kopp qui admet l'additivité des chaleurs spécifiques des éléments constitutifs d'un composé.

A l'aide de la relation

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT$$

et de la loi de Hess, nous avons calculé les enthalpies de formation des oxydes intermédiaires qui apparaissent au cours de la décomposition de CrO_3, puisque les enthalpies de formation des oxydes CrO_3 (4) et Cr_2O_3 (5) sont connues.

a. A partir de la réaction



$$8CrO_3 \rightarrow Cr_8O_{21} + \frac{3}{2} O_2$$

et en utilisant les valeurs suivantes des chaleurs spécifiques exprimées en cal.°C^{-1}.mole^{-1} :

$C_p[CrO_3\,(sol.)] = 13,3 + 9,4.10^{-3}T$ entre 298 et 470°K,

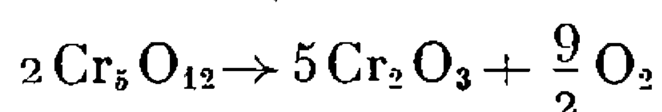
$C_p[CrO_3\,(liq.)] = 30$ entre 470 et 551°K,

$C_p[Cr_8O_{21}\,(sol.)] = 121,9 + 29,38.10^{-3}T - 11,24.10^{5}T^{-2}$ entre 298 et 551°K,

nous proposons pour enthalpie de formation de Cr_8O_{21} :

$$H^f_{298} = -1114 \pm 7 \text{ kcal.}$$

b. A partir de la réaction



$$2\,Cr_5O_{12} \rightarrow 5\,Cr_2O_3 + \frac{9}{2}O_2$$

et en utilisant les valeurs suivantes des chaleurs spécifiques exprimées en cal.°C^{-1}.mole^{-1} :

$C_p[Cr_2O_3\,(sol.)] = 28,53 + 2,20.10^{-3}T - 3,74.10^{5}T^{-2}$ entre 350 et 1800°K,

$C_p[Cr_5O_{12}\,(sol.)] = 71,56 + 17,8.10^{-3}T - 6,8.10^{5}T^{-2}$ entre 298 et 638°K,

nous proposons pour enthalpie de formation de Cr_5O_{12} :

$$H^f_{298} = -702 \pm 2,5 \text{ kcal.}$$

Conclusion. — Nos mesures nous permettent de compléter le tableau des enthalpies de formation des divers oxydes de chrome apparaissant au cours de la décomposition de l'anhydride chromique.

Oxydes.....	CrO_3.	Cr_8O_{21}.	Cr_5O_{12}.	CrO_2 (6).	Cr_2O_3.
H_f (kcal.).....	$-137,1 \pm 0,4$	-1114 ± 7	$-702 \pm 2,5$	-139 ± 2	$-272,7 \pm 0,4$

(*) Séance du 7 août 1967.

(1) G. Lorthioir, *Thèse*, Paris, 1965.

(2) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956; *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Londres, 1963.

(3) H. Moser, *Phys. Z.*, 37, 1936, p. 737.

(4) W. A. Roth et U. Wolf, *Z. Electrochem.*, 46, 1940, p. 45.

(5) D. Alla et U. S. Mah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3363.

(6) A. U. Seybolt, *Metal Handbook*, Cleveland, 1948, p. 1231.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille*, 3e
et *Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie*, 26, *rue du* 141e *R.I.A., Marseille*, 3e, *Bouches-du-Rhône*.)

PHOTOCHIMIE. — *Caractères cinétiques de la chimiluminescence de la réaction de l'azote à l'état triplet sur le benzène à 77°K.* Note (*) de Mlle **Odile Dessaux**, MM. **Pierre Goudmand** et **Guy Pannetier**, transmise par M. Georges Champetier.

La cinétique d'évolution de la chimiluminescence résultant de l'action de $N_2(^3\Sigma_u^+)$ sur C_6H_6 gelé à 77°K se caractérise par une période d'induction supérieure à 2 s avant une croissance du premier ordre du temps de demi-réaction égale à 1,7 s. Les auteurs attribuent cette observation à un processus lent de transformation de l'interaction benzène-azote triplet.

Introduction. — Dans une Note précédente (1), nous avons signalé l'observation d'une chimiluminescence dans la réaction de l'azote moléculaire excité dans un état triplet $^3\Sigma_u^+$ sur une surface de benzène gelée à la température de l'azote liquide. Cette émission visible possède un caractère de phosphorescence et a été interprétée par la formation d'un complexe d'addition $C_6H_6.N_2$ dans un état triplet.

Dans le but d'éclaircir le mécanisme de cette réaction, nous avons suivi l'évolution, en fonction du temps, de l'intensité de l'émission lumineuse, une fois que l'excitation par $N_2(^3\Sigma_u^+)$ a pris fin.

Dispositifs expérimentaux. — La méthode de production sélective de l'azote triplet ainsi que l'observation de la luminescence, ont été décrites (1). Le phénomène est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur « R. C. A. 931 » dont les signaux sont enregistrés grâce à un oscillographe « Tektronix 585 A ». La température du benzène solide et ses variations dans le temps peuvent être suivies à l'aide d'un thermocouple relié à un enregistreur. Un cache en laiton recouvre le piège et masque au photomultiplicateur la quasi-totalité de la luminescence provenant de la décharge. Le signal de la rupture de celle-ci est toutefois enregistré par une très faible et brutale chute de l'intensité globale captée par le photomultiplicateur : on possède donc une origine des temps pour l'étude cinétique de la « phosphorescence » de la surface du benzène solide excité par $N_2(^3\Sigma_u^+)$ car le débit de la pompe utilisée permet de négliger le temps mis par les molécules excitées pour parcourir les canalisations de l'appareil.

Il nous est apparu utile de mettre en relief la dépendance du caractère cinétique de l'émission en fonction de la longueur d'onde. A cet effet, entre l'émetteur et le photomultiplicateur, est interposé un filtre. Ce dernier, « Kodak 2 E », n'est transparent qu'aux radiations de longueurs d'ondes supérieures à 4 200 Å. Dans ces conditions, la fluorescence retardée de C_6H_6

et la partie discrète du spectre de « phosphorescence » — ainsi qu'on peut s'en rendre compte sur l'enregistrement microdensitométrique ci-dessous (*fig.* 1) — ne sont pas transmis au photomultiplicateur.

Résultats expérimentaux. — L'évolution en fonction du temps de l'intensité du phénomène observé présente les caractéristiques suivantes (*cf.* photo *fig.* 2) :

a. faisant suite à la rupture de la décharge, un palier, c'est-à-dire une émission d'intensité constante, caractéristique par conséquent d'une concentration constante en « centres actifs » responsables de l'émission

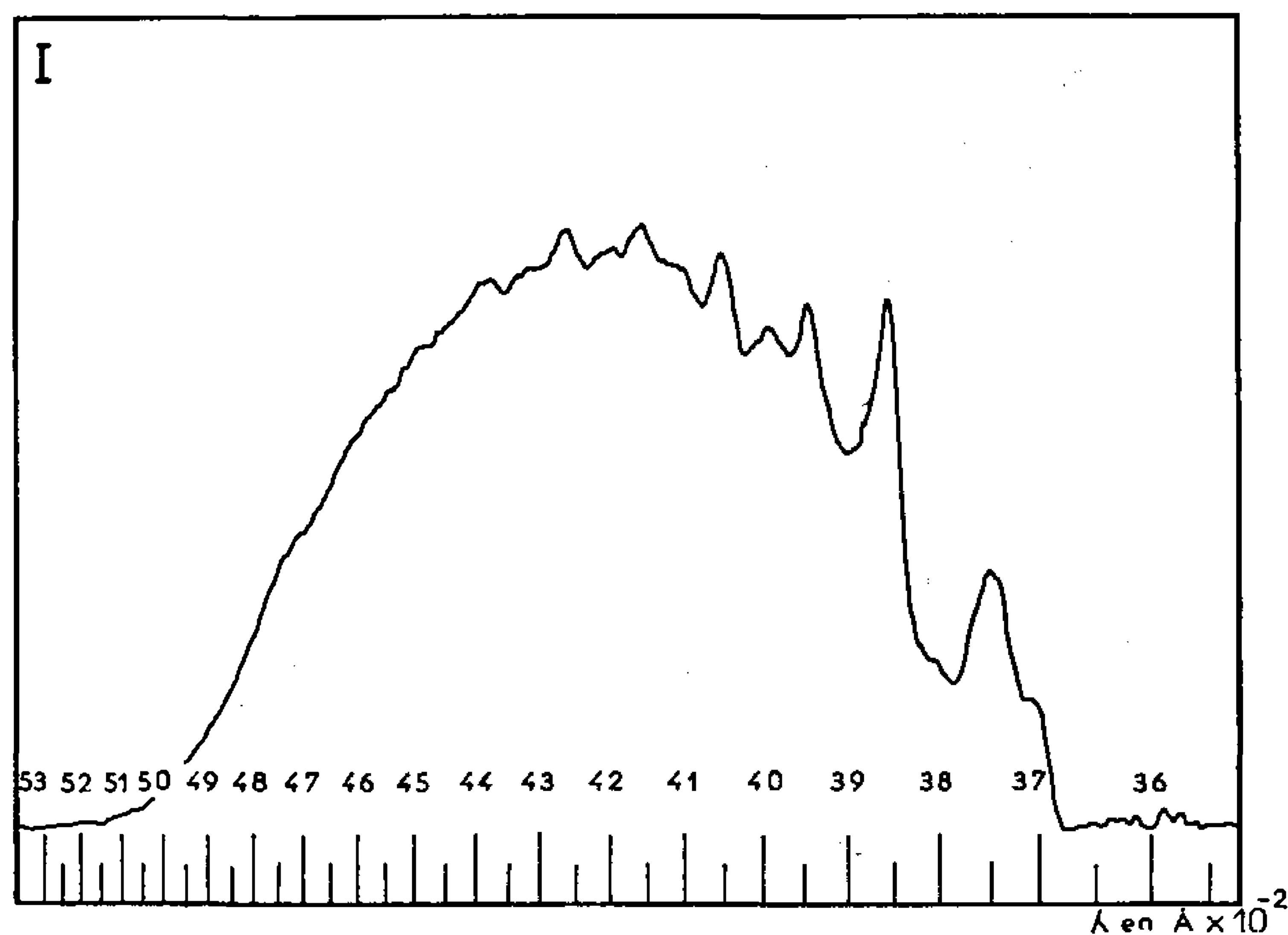


Fig. 1. — Enregistrement microdensitométrique du spectre de la chimiluminescence de la réaction de l'azote à l'état triplet sur le benzène à 77°K.

lumineuse. A la température de l'azote liquide, ce palier persiste durant 2 à 3,7 s;

b. vers la fin de ce palier, une rapide augmentation de l'intensité lumineuse, d'existence et d'amplitude peu reproductibles. Il semble toutefois que ce pic apparaît et est d'autant plus intense que la surface de benzène solide est fraîchement formée et a été peu soumise à un bombardement par $N_2(^3\Sigma_u^+)$;

c. enfin une partie décroissante tendant vers une cinétique de disparition du premier ordre. A la température de l'azote liquide, le temps de demi-réaction oscille autour d'une valeur moyenne de 1,7 s.

L'utilisation du filtre n'apporte aucune modification tant qualitative que quantitative aux phénomènes observés : on peut, en première approximation, étudier la cinétique de l'ensemble de l'émission plutôt que celle des différents intervalles de longueurs d'onde.

Interprétations et Conclusions. — La période d'induction précédant la décroissance de l'intensité de la chimiluminescence est, *a priori*, inattendue, on peut en déduire que le nombre de centres excités, responsables de l'émission observée, reste sensiblement constant pendant un délai défini qui suit la rupture de l'état stationnaire lors de l'arrêt de l'excitation de la surface solide par $N_2(^3\Sigma_u^+)$.

La destruction de l'émetteur par un processus radiatif possède une cinétique lente caractéristique d'une transition interdite du type $T \rightarrow S$. L'existence du palier peut, dans ces conditions, s'interpréter par une compétition entre cette réaction de destruction et une réaction de formation. Cette dernière se caractérise donc également par une cinétique lente.

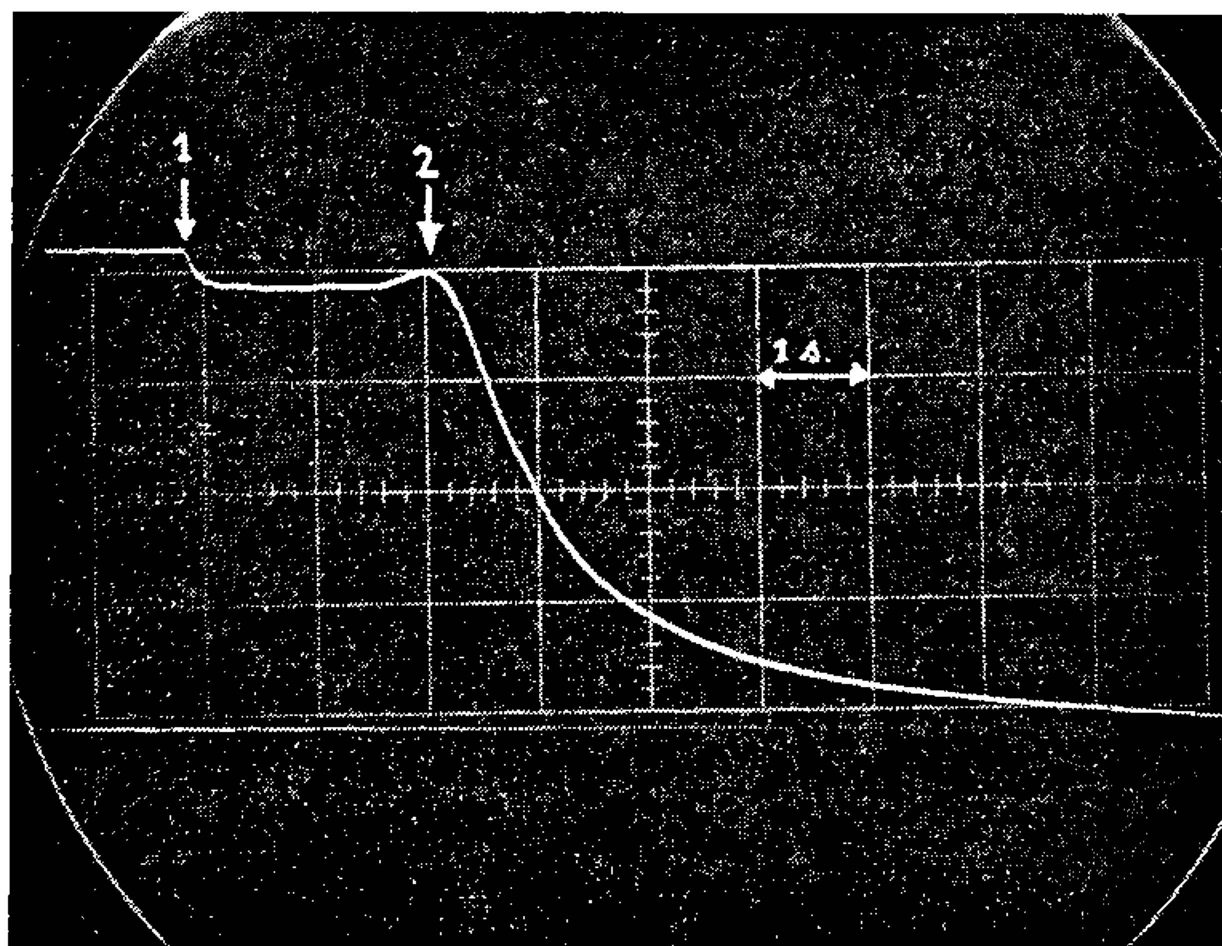
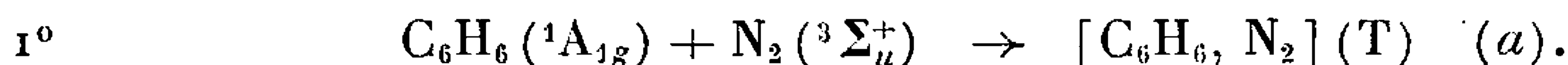


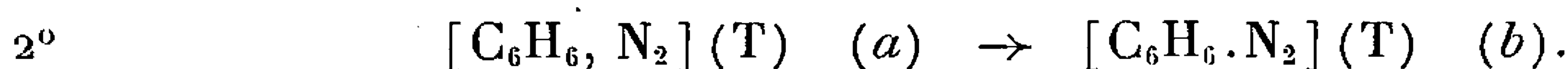
Fig. 2. — Évolution de l'intensité de la chimiluminescence :
(1) rupture de la décharge dans l'azote;
(2) pic d'intensité suivi du début de la décroissance de l'intensité totale.

On peut alors proposer les réactions suivantes faisant intervenir deux interactions de natures différentes à partir du benzène et de l'azote à l'état triplet $^3\Sigma_u^+$, nous les désignerons dans ce qui suit par (*a*) et (*b*) :



1° $$C_6H_6\,(^1A_{1g}) + N_2\,(^3\Sigma_u^+) \rightarrow [C_6H_6,\ N_2]\,(T) \quad (a).$$

Cette première réaction est rapide, elle se produit immédiatement après la collision de $N_2(^3\Sigma_u^+)$ sur la surface de benzène. On ne peut actuellement formuler aucune hypothèse sur la nature de (*a*) :



2° $$[C_6H_6,\ N_2]\,(T) \quad (a) \rightarrow [C_6H_6.N_2]\,(T) \quad (b).$$

Cette réaction du type transfert de charge possède une cinétique lente et conduit à l'émetteur de la chimiluminescence observée de caractère « moins interdit » que l'émission $T \rightarrow S$ de C_6H_6 dont la durée de vie est d'environ 21 s à 77°K.

On peut également proposer une interprétation du pic qui fait suite, dans certains cas, au palier : *b* serait détruit par des réactions non radia-

tives avec d'autres radicaux ou molécules dans un état triplet, l'épuisement de ces derniers entraînant une augmentation de la concentration instantanée de (*b*).

Des études ultérieures de l'évolution de la chimiluminescence en fonction de la température et par R. P. E. nous permettront de préciser la nature des états excités sur la surface gelée.

(*) Séance du 16 août 1967.

(1) O. Dessaux, P. Goudmand et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1508.

(O. D. et G. P. : *Laboratoire de Cinétique chimique, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e*;
P. G. : *Service de Chimie physique, Faculté des Sciences, B. P. n° 36, Lille-Gare, Nord.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des paramètres géométrie et temps sur l'absorption d'hydrogène par le fer.* Note (*) de MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

La variation de la teneur en hydrogène de cylindres de fer de diamètres variables électrolysés en milieu acide pendant des durées différentes est étudiée. Un phénomène de rétrodiffusion de l'hydrogène est observé sous certaines conditions. Une explication théorique en est proposée.

Pour mettre en évidence l'influence de la forme des échantillons sur l'absorption de l'hydrogène d'origine électrolytique, nous chargeons, en milieu acide, des cylindres coaxiaux d'acier extra-doux, de diamètres différents, pendant des durées d'électrolyse variables. La méthode expérimentale a déjà été décrite par ailleurs ([1]). Nous prenons la précaution de maintenir sur chaque cylindre la surface électrolysable à une valeur constante, soit 2 cm^2. Ceci nous permet de dire qu'un même nombre de coulombs, c'est-à-dire une même quantité d'hydrogène s'est déchargée sur chaque cylindre, pour chaque électrolyse (*fig.* 1).

Les essais sont effectués avec une densité de courant constante de 5 mA/cm^2.

On étudie, d'une part la quantité totale d'hydrogène contenue dans chaque cylindre, soit Q_t, en centimètres cubes d'hydrogène à la pression atmosphérique normale, d'autre part la concentration volumique en hydrogène de l'échantillon, soit Q_v, en centimètres cubes d'hydrogène par centimètre cube de fer, en fonction du diamètre Φ et de la durée d'électrolyse.

On constate, sur la figure 2, que pour une durée d'électrolyse suffisamment courte (125 mn) Q_t reste constant quel que soit le diamètre de l'échantillon étudié : cela semble logique puisque chaque cylindre a une surface latérale égale et qu'un même nombre de coulombs l'a traversée.

Par contre, pour des durées d'électrolyse plus longues (300 à 600 mn), la teneur en hydrogène passe par un maximum pour les petits diamètres. En effet, on arrive plus rapidement à la concentration critique correspondant à la sursaturation en hydrogène puisque ce dernier atteint beaucoup plus rapidement le centre des cylindres de plus petit diamètre.

Après 300 mn d'électrolyse, on a déjà dépassé le maximum pour le plus faible diamètre $\Phi = 3$ mm, et l'on atteint sensiblement le maximum pour les diamètres 4 et 7 mm.

Après 600 mn, on est dans la période de rétrodiffusion pour les diamètres 3 et 4 mm et sensiblement au maximum pour le diamètre 7 mm.

La rétrodiffusion ainsi que le maximum de la teneur en hydrogène, Q_t, est d'autant plus nette que le diamètre est faible. Au-delà d'un diamètre de 10 mm il ne peut plus être mis sensiblement en évidence. Il est donc

très important de noter que la rétrodiffusion dépend de la géométrie des échantillons. En effet, si le diamètre est très faible, la vitesse d'hydrogénation volumique est très importante, et l'on peut alors atteindre des valeurs de sursaturation en hydrogène hors d'équilibre. Ces concentrations critiques conduisent à un cloquage, micro ou macroscopique, c'est-à-dire que Q_t sera beaucoup plus élevé que la valeur correspondant à la concentration d'équilibre de saturation de l'hydrogène interstitiel à l'intérieur du réseau du métal.

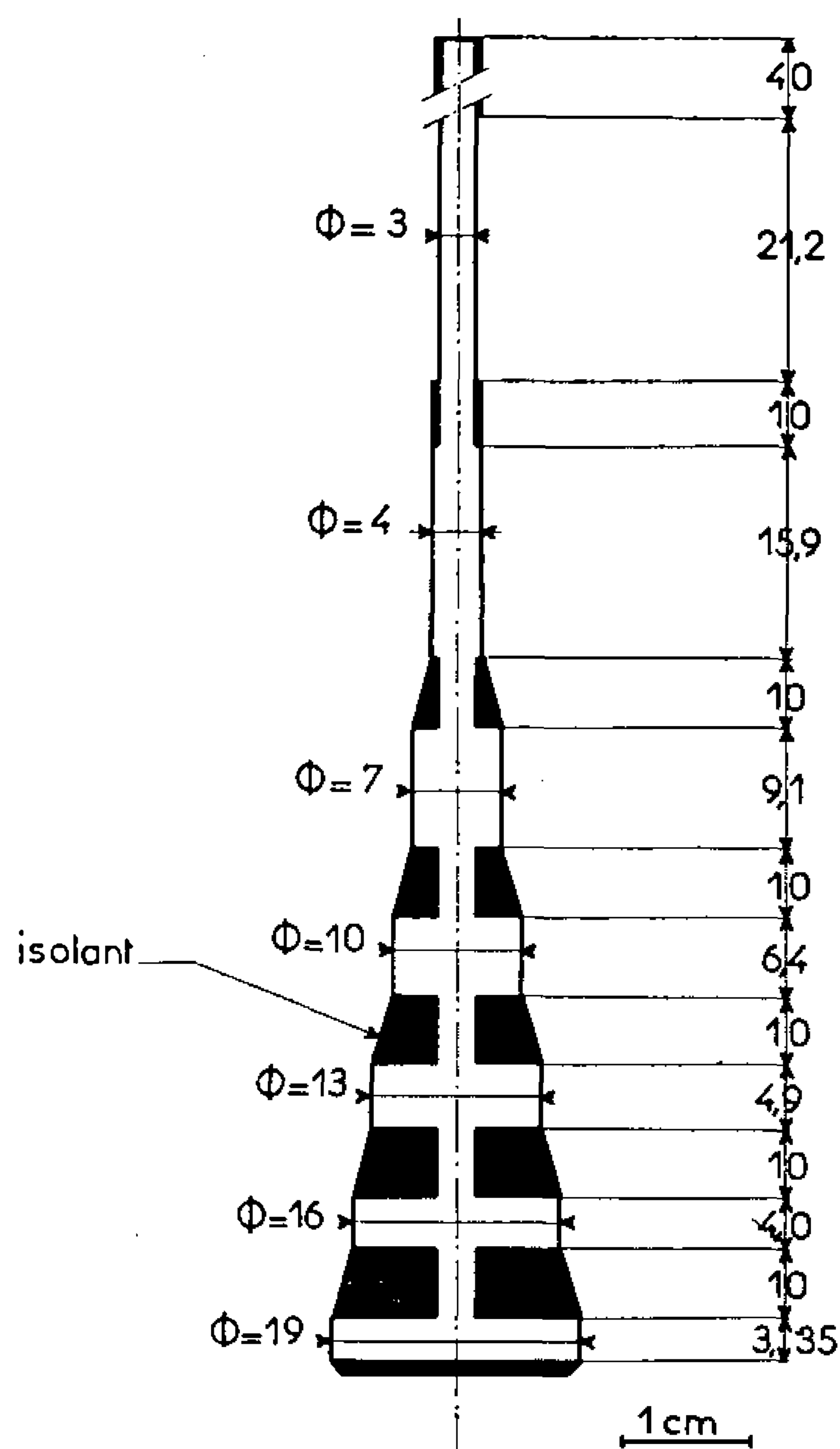


Fig. 1. — Électrode à diamètres variables.

On obtient bien des valeurs plus élevées de Q_t ou de Q_v que celles obtenues pour la saturation en hydrogène, comme le montrent les courbes $Q_v = f(\Phi)$ de la figure 3.

On peut noter les valeurs suivantes :

— Sursaturation; $\Phi = 4$ mm; $t = 300$ mn; $(Q_v)_{max} = 0{,}206$ cm³ H_2/cm³ Fe.

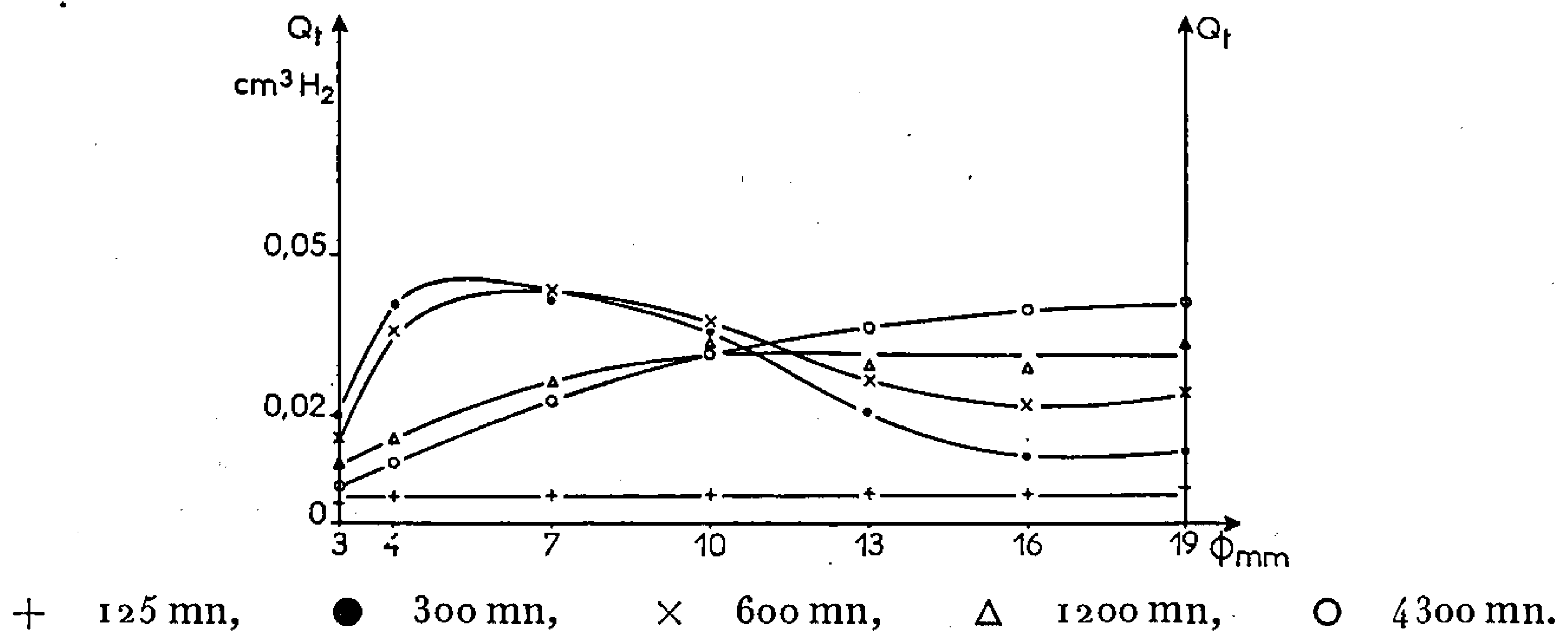
— Saturation; Φ quelconque; $t = 4300$ mn; $(Q_v)_{eq} = 0{,}058$ cm³ H_2/cm³ Fe.

Pour les diamètres les plus élevés, il n'y a pas de rétrodiffusion, ni de cloquage, car la vitesse d'hydrogénation volumique est toujours très faible, et l'hydrogène a le loisir de diffuser vers le centre de l'échantillon situé à une grande distance de la surface. Comme la vitesse d'hydrogénation superficielle va en diminuant par suite de la saturation de plus en plus complète des sites préférentiels de décharge, il n'y a aucun risque de voir apparaître une sursaturation en hydrogène, donc une rétrodiffusion.

La variation de Q_v en fonction de la durée d'électrolyse et du diamètre nous montre qu'après 4 300 mn de chargement, la teneur en hydrogène de l'acier extra-doux est devenue sensiblement constante et égale à

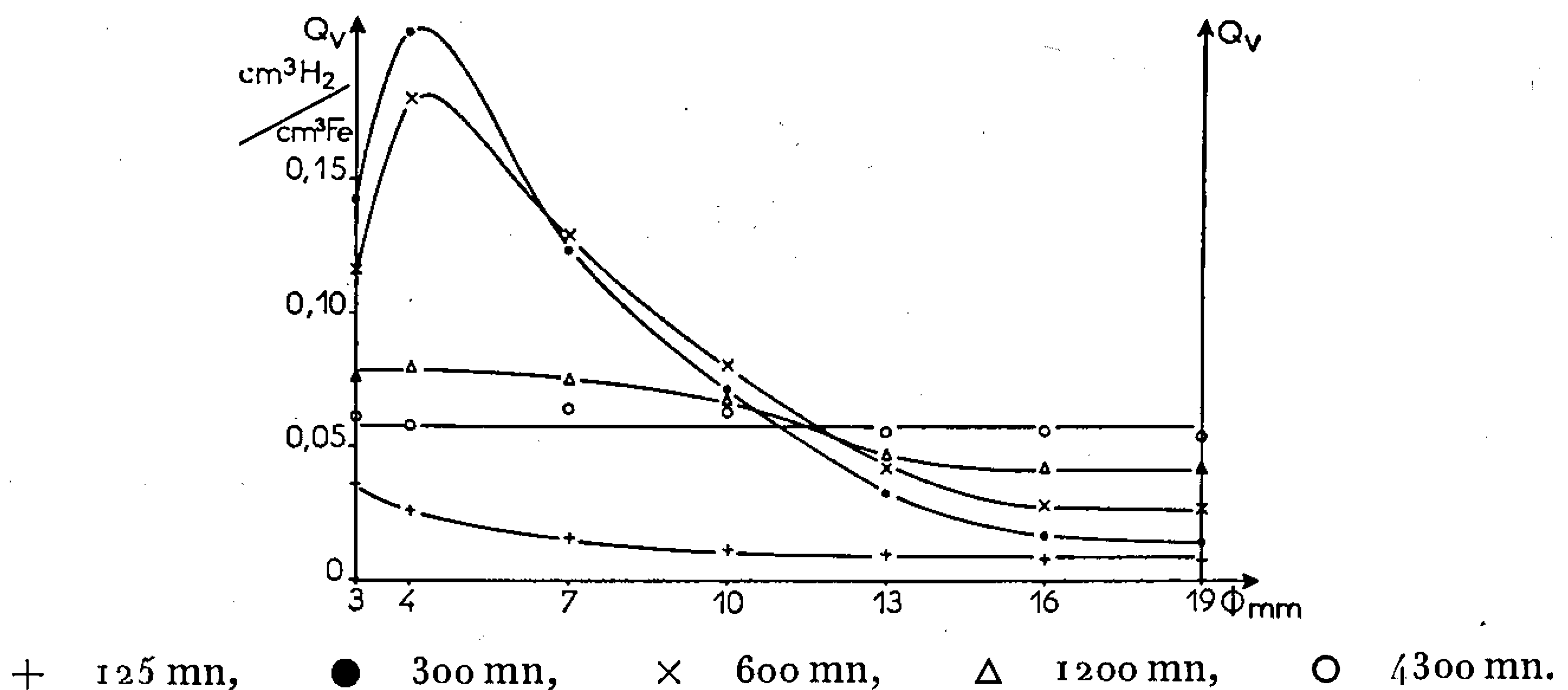
$$(Q_v)_{eq} = 0,058 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^3 \text{ Fe} = 0,73 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g Fe}.$$

Cette valeur correspond à la saturation du métal en hydrogène, pendant l'électrolyse et à la température ambiante.



+ 125 mn, ● 300 mn, × 600 mn, △ 1200 mn, ○ 4300 mn.

Fig. 2. — Variation de la teneur en hydrogène. Cylindres coaxiaux.



+ 125 mn, ● 300 mn, × 600 mn, △ 1200 mn, ○ 4300 mn.

Fig. 3.

Explication théorique (*fig.* 4). — La rétrodiffusion intervient si la quantité d'hydrogène arrivant dans le plan de décharge est supérieure à la possibilité de diffusion à partir de ce plan. Cela peut se produire dans deux cas : si la densité de courant est élevée et l'on observe alors le cloquage des échantillons (2), ou encore si le rapport surface/volume de l'éprouvette est grand.

En effet, on peut admettre que dans le cas de métaux, tels que le fer, qui absorbent l'hydrogène, la décharge du proton a lieu à l'intérieur du métal (3), à une certaine distance *d* de la surface où il est neutralisé par un électron complémentaire fourni par la cathode. A partir de cette

source d'hydrogène située dans le métal apparaît une diffusion dans les deux sens : d'une part vers l'extérieur, avec formation d'atomes, de molécules au franchissement de la surface du métal, et d'autre part vers l'intérieur de ce dernier. Compte tenu des valeurs élevées du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α, la majeure partie de l'hydrogène diffusant vers l'intérieur est sous forme protonique.

Il existe donc une concentration élevée C_π en hydrogène à la distance *d*. A partir de cette source, le flux entrant d'hydrogène va interférer avec

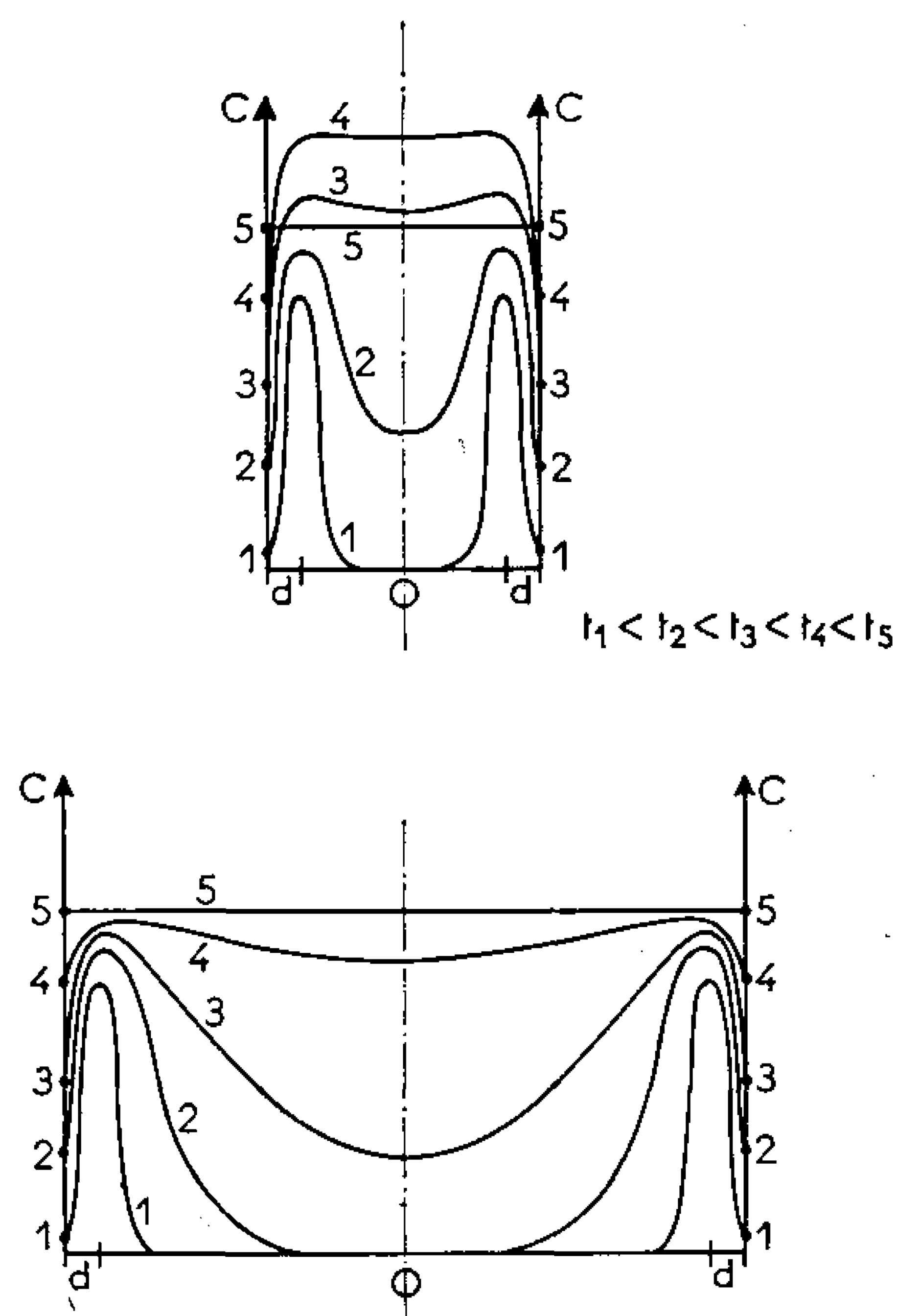


Fig. 4. — Variation de la concentration en fonction du temps et du diamètre. Courbes théoriques.

lui-même d'autant plus vite que le diamètre est faible. Cela conduira à une concentration en hydrogène C_π d'autant plus élevée que les possibilités de diffusion vers l'intérieur seront faibles. Cette concentration peut atteindre une valeur beaucoup plus grande que la concentration superficielle C_s qui ne dépend pas du volume, mais est uniquement fonction du temps et de l'intensité d'électrolyse.

On pourra alors assister à une rétrodiffusion de l'hydrogène de l'intérieur vers l'extérieur si $C_s < C_\pi$.

Détermination du rendement d'hydrogénation. — En appliquant la loi de Faraday à la décharge cathodique de l'hydrogène, on constate que le passage d'un coulomb dans l'électrode correspond à l'apparition de 0,116 cm^3 d'hydrogène, dans les conditions normales, à la surface de la cathode.

Connaissant Q_t, on peut alors déterminer le rendement de la réaction d'hydrogénation, c'est-à-dire le rapport

$$R = \frac{\text{nombre de centimètres cubes d'hydrogène absorbé}}{\text{nombre de centimètres cubes d'hydrogène déchargé}}.$$

Sur les courbes de la figure 5 on étudie, en fonction du temps d'électrolyse, deux rendements : d'une part le rendement moyen R_m, c'est-à-dire le rendement entre deux instants successifs t_1 et t_2, et d'autre part le rendement total R_t obtenu à partir du temps $t = 0$, et allant jusqu'au temps $t = 4\,300$ mn.

On constate que ces rendements vont en diminuant, ce qui est logique puisque l'hydrogène a de plus en plus de difficulté à diffuser à l'intérieur

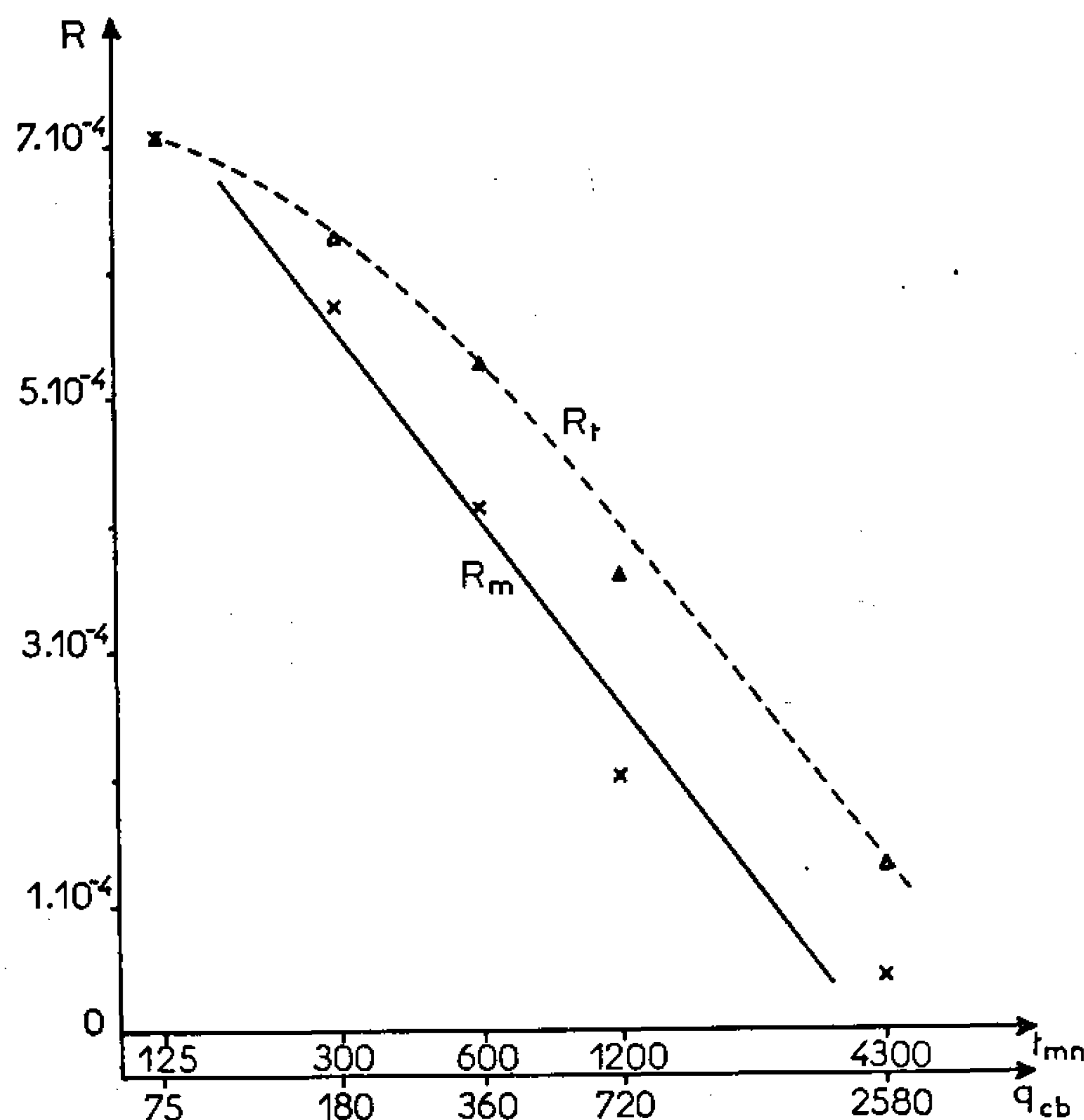


Fig. 5. — Variation du rendement du chargement en hydrogène.

du métal. Pour des durées d'électrolyse suffisamment courtes (< 125 mn), R_m est de l'ordre de 7.10^{-4}, c'est-à-dire qu'une particule sur 1450 environ subsiste dans le métal. Pour des temps d'hydrogénation beaucoup plus longs (entre 1 200 et 4 300 mn), la valeur de R_m, soit $0{,}45.10^{-4}$, correspond à une adsorption effective d'un atome d'hydrogène sur 21 000 environ.

Remarque. — Une détermination du rendement d'hydrogénation dans des conditions de sursaturation conduit à des valeurs beaucoup plus élevées que celles obtenues précédemment, à cause de la sursaturation. On atteint alors des valeurs de l'ordre de 1 particule diffusante pour 470 se déchargeant, soit $R_m = 21.10^{-4}$.

Ces valeurs sont à rapprocher des résultats obtenus précédemment par Wash (une particule diffusante sur 445), lors d'une étude de perméa-

bilité de membranes de fer ([4]). Dans ce cas la désorption de l'hydrogène sur la face de l'échantillon non électrolysé peut maintenir l'état de sursaturation précédant la condensation de l'hydrogène dans des cloques, et conduire à des rendements de perméabilité plus élevés que les rendements de pénétrabilité étudiés ici. En effet, dans le premier cas, les vitesses d'hydrogénation superficielle et volumique sont constantes, compte non tenu des phénomènes transitoires d'adsorption initiaux, alors que dans le second cas, elles sont constamment décroissantes.

(*) Séance du 28 août 1967.

([1]) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 571.
([2]) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Métall.*, 63, n° 12, 1967, p. 1017-1023.
([3]) E. DARMOIS, *Électrochimie théorique*, Masson, Paris, 1960, p. 134.
([4]) WASH, *Thesis*, *Battersea*, Coll. Tech., 1966, p. 214.

(Centre de Recherches de Physique de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesure des coefficients de diffusion en volume et intergranulaire du chrome radioactif dans le fer α.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Huntz**, MM. **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mesuré par la méthode de Gruzin les coefficients de diffusion à dilution infinie du chrome radioactif en volume et aux joints de grains de fer α. On trouve

$$D_{0v} = 2{,}5\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad Q_j = 52\,000\ \text{cal/at-g},$$

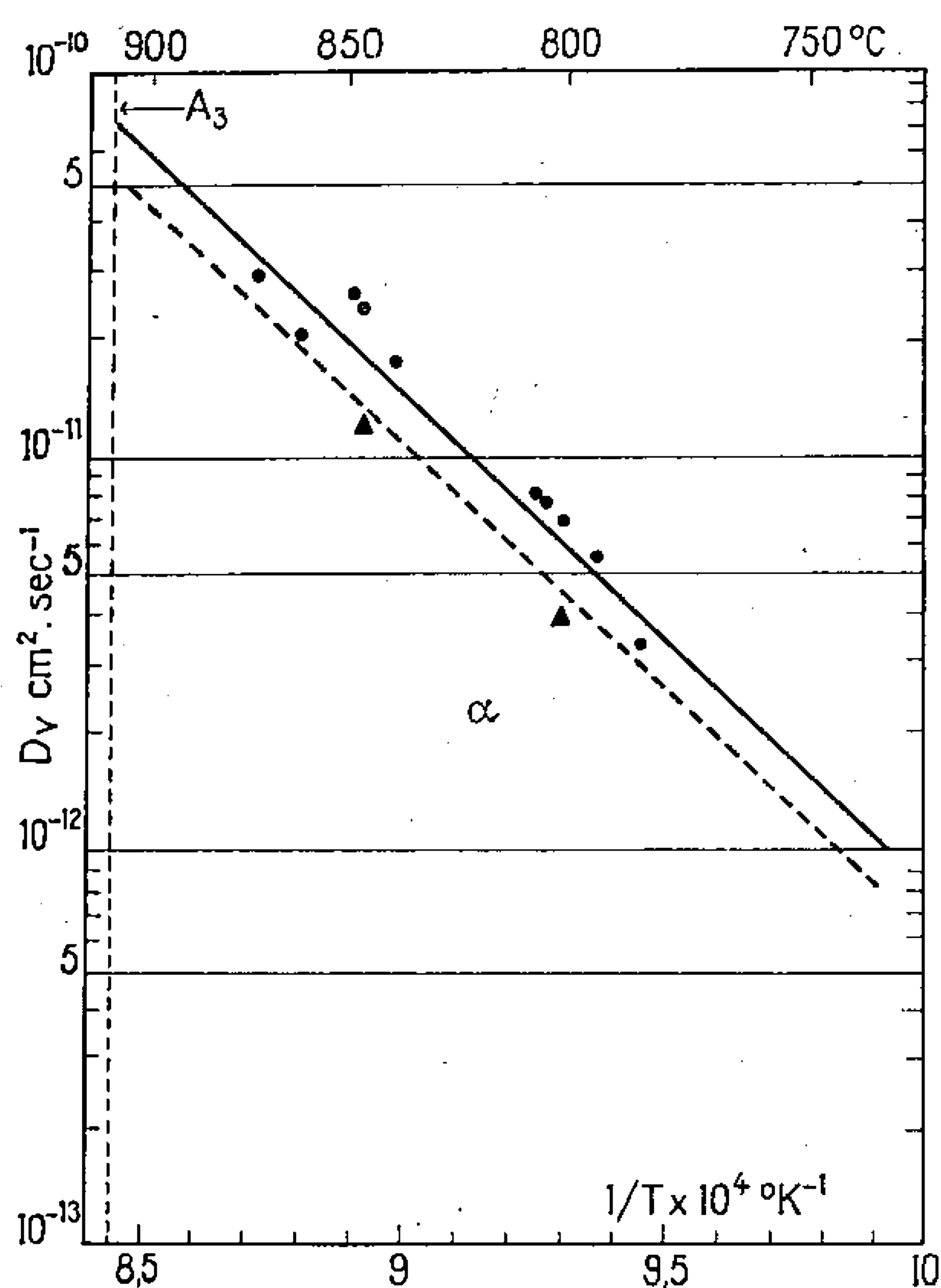
$$Q_v = 57\,500\ \text{cal/at-g}, \qquad D_{0j}\,\delta = 1{,}8.10^{-4}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Le système Fe-Cr est le siège d'un effet Kirkendall important dû aux variations des coefficients d'autodiffusion des deux éléments avec la concentration (1). Il est donc intéressant de suivre par les traceurs radioactifs, l'évolution des coefficients de diffusion du fer et du chrome en fonction de la teneur dans les alliages fer-chrome. Seuls ont été mesurés les coefficients d'interdiffusion dans les couples Fe-Cr (2), d'autodiffusion du fer α (3) et du chrome (4) ainsi que les coefficients de diffusion du fer dans le chrome (5) et du chrome dans le fer γ (6).

La diffusion à dilution infinie du chrome dans le fer α a été étudiée quantitativement, pour un fer de pureté 99,95 avec un grain de diamètre supérieur ou égal à 600 μ, ce qui rend négligeable l'effet de la diffusion intergranulaire (8).

Une mince couche de chrome 51 radioactif est déposée sur une des surfaces de l'échantillon. Une étude préliminaire a montré que des dépôts de chrome à partir d'une solution de chromate inactif à faible addition de ^{51}Cr conduisaient à des coefficients de diffusion erronés du fait de la trop grande épaisseur du dépôt (1 à 2 μ pour une activité de quelques milliers de coups par seconde et par centimètre carré). L'application d'un modèle mathématique adapté à ce cas est complexe et la condition de « dilution infinie » n'est plus respectée. En fait l'épaisseur des dépôts de chrome doit nécessairement être, pour que les mesures soient valables, inférieure à 1000 Å environ. Par la suite nous avons fait des dépôts de 100 à 200 Å par chromage au tampon en utilisant une solution radioactive de haute activité (60 000 coups/mn/cm²). Les échantillons sont recuits sous argon U en présence de copeaux de zirconium. Nous employons la méthode de Gruzin généralisée (7) dont les calculs et les méthodes expérimentales ont été exposés antérieurement [(8), (9), (10)]. Cette méthode permet la mesure du coefficient de diffusion en volume D_v et, le cas échéant, grâce à l'analyse de Suzuoka (11), l'évaluation du produit $D_j\delta$ du coefficient de diffusion intergranulaire par la « largeur » des joints de grains.

Une autoradiographie permet de vérifier si la diffusion intergranulaire intervient, si les abrasions ont été parallèles à la surface initiale et de révéler la structure des joints de grains à la température du recuit. Sur d'autres échantillons, nous avons effectué simultanément des dépôts de chrome et de fer radioactifs; les conditions de recuit sont alors identiques pour les deux éléments. Grâce à un spectromètre multicanal à 256 canaux



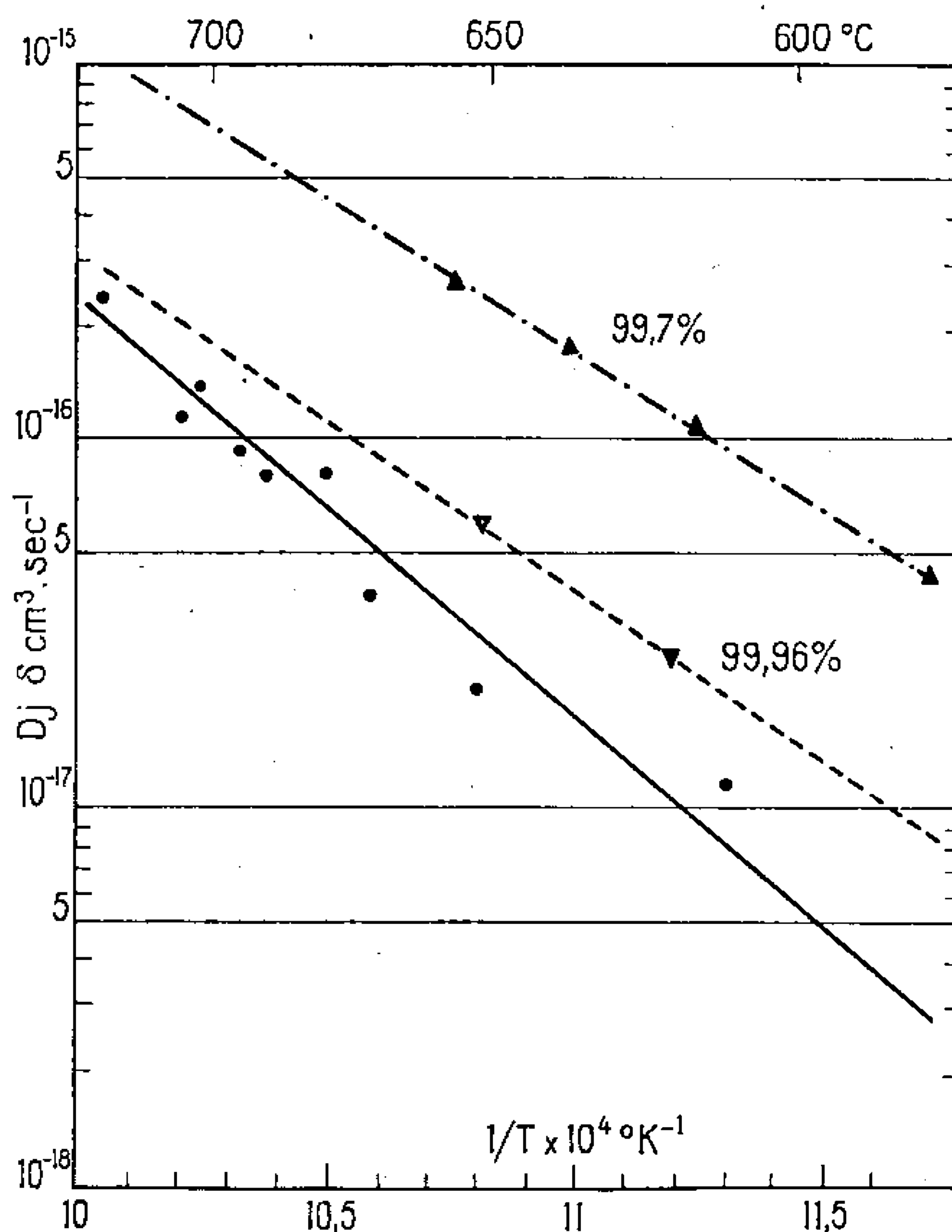


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diffusion en volume : log $D_v = f(1/T)$.

- - - - Autodiffusion du fer (4);

—●— Diffusion du chrome dans le fer. Présente étude;

▲ Autodiffusion du fer, présente étude, mesure simultanée.

Fig. 2. — Diffusion intergranulaire : log $D_j\delta = f(1/T)$.

---▲▼--- Autodiffusion du fer, d'après (13);

——●—— Diffusion du chrome dans le fer, présente étude.

qui sépare les rayonnements γ respectifs des deux traceurs, nous pouvons apprécier la différence des coefficients de diffusion du fer et du chrome *dans un même échantillon.* La figure 1 rassemble les coefficients de diffusion en volume qui satisfont à la loi d'Arrhénius suivante :

$$D_v = 2,53 \exp\left(\frac{-57\,500}{RT}\right) \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Sur cette même figure sont portés les résultats relatifs à l'autodiffusion du fer α (3) ($Q = 57\,200$ cal/at-g et $D_{0v} = 1,9$ cm².s⁻¹).

Rappelons que d'autres auteurs [(4), (5)] ont trouvé pour l'autodiffusion du chrome : $Q = 73\,700$ cal/at-g, $D_{0v} = 0,2$ cm².s⁻¹ et pour la diffusion du fer dans le chrome : $Q = 79\,300$ cal/at-g, $D_{0v} = 0,47$ cm².s⁻¹.

L'énergie d'activation de diffusion du chrome dans le fer est pratiquement identique à celle de l'autodiffusion du fer; les coefficients de diffusion sont un peu supérieurs à ceux du fer; ce point a été confirmé par les mesures simultanées de diffusion de ^{51}Cr et de ^{59}Fe (*fig.* 1). En revanche, les coefficients de diffusion du chrome et du fer dans le chrome sont beaucoup plus faibles et les énergies d'activation nettement plus élevées.

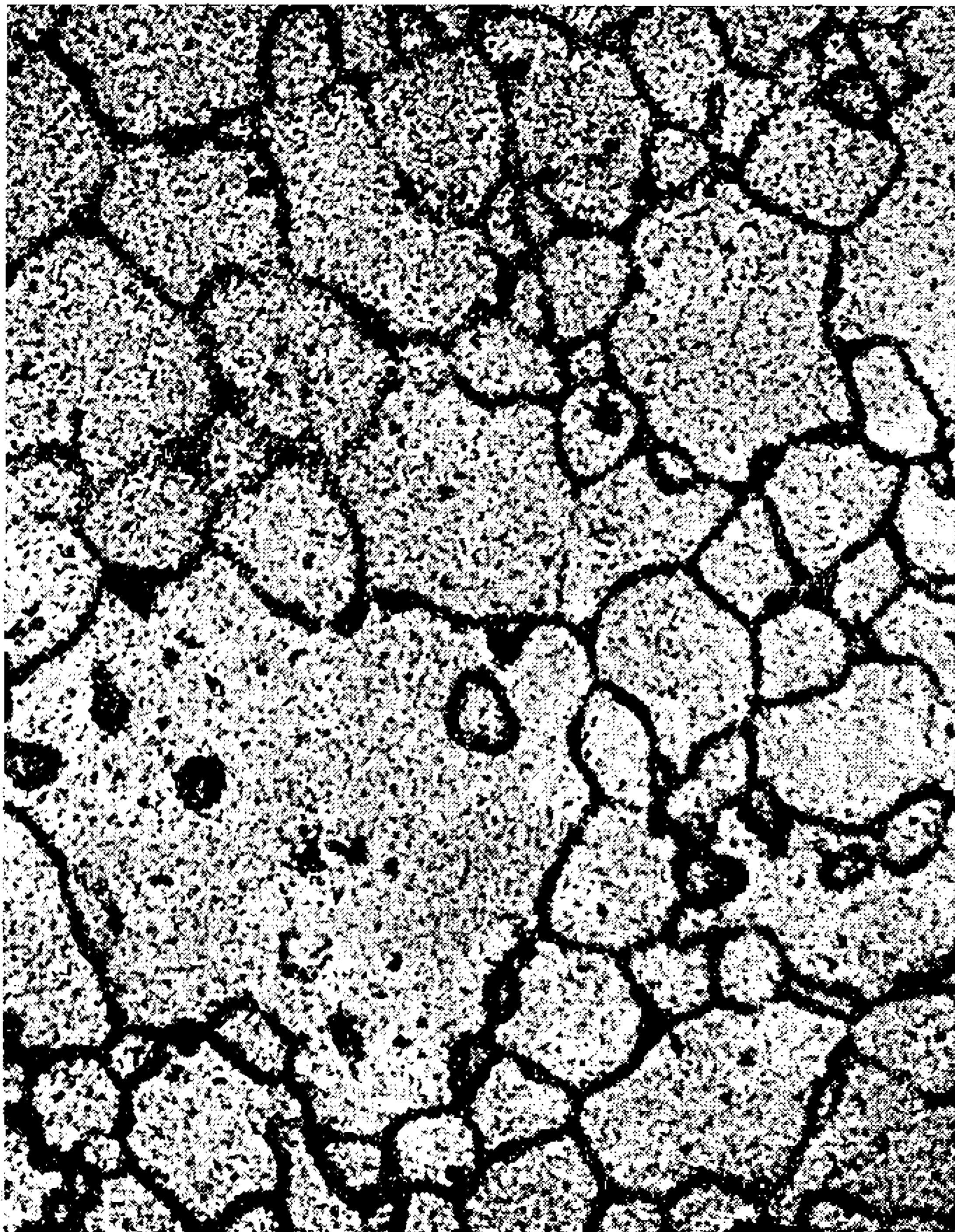


Fig. 3.

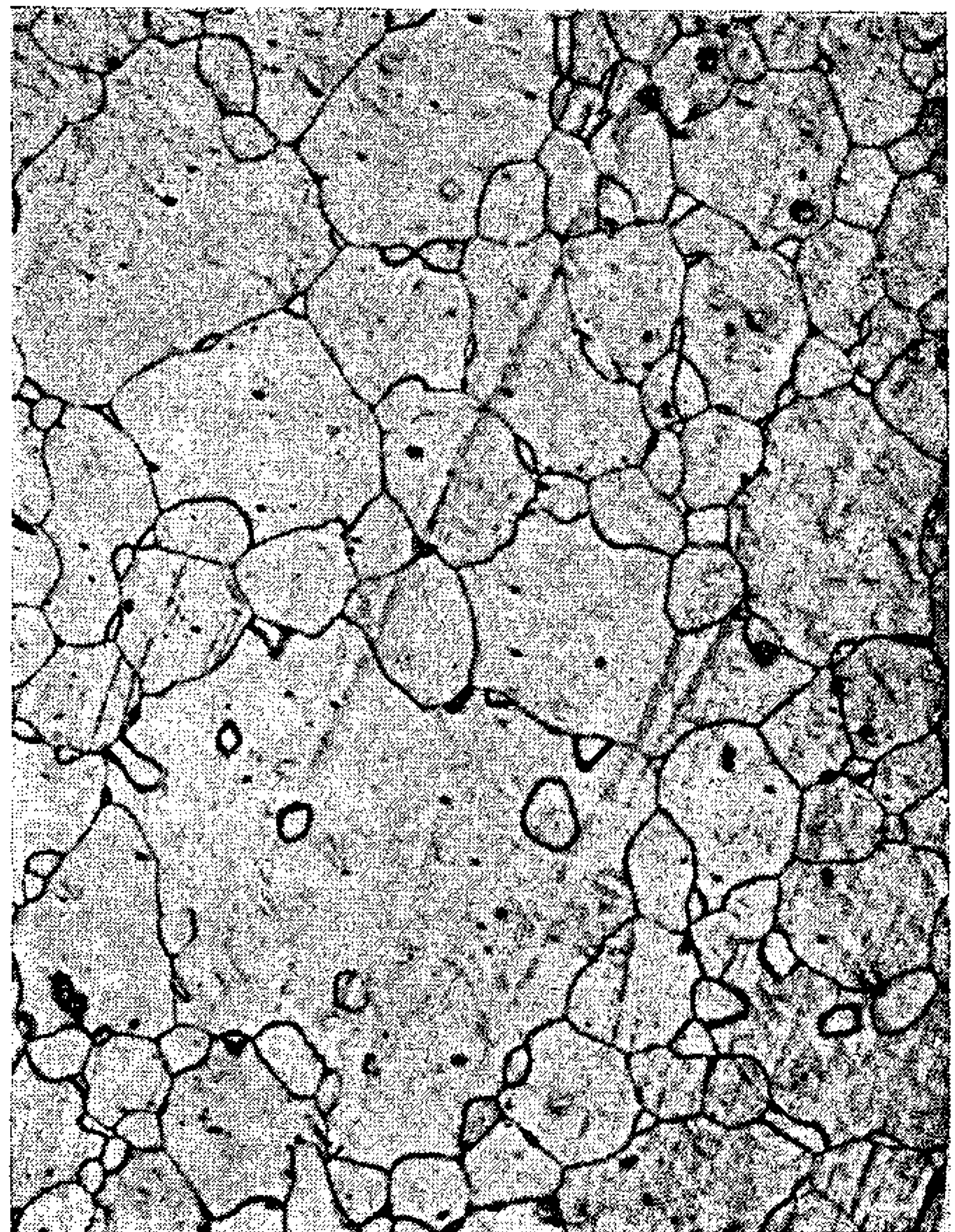


Fig. 4.

Fig. 3. — Autoradiographie d'un échantillon de fer, recouvert de ^{51}Cr, après un recuit d'un mois à 650°C et abrasion de 32 μ. (G × 25.)

Fig. 4. — Micrographie de la même plage de l'échantillon de la figure 3. (G × 25.)

Dans le cas de la diffusion intergranulaire, nous avons opéré à basse température (de 600 à 750°C) et avec un diamètre de grains plus faible ([8]). Pour calculer le coefficient de diffusion intergranulaire nous devions connaître le coefficient de diffusion en volume à la température de l'expérience qui a été obtenu par extrapolation des mesures à hautes températures, en tenant compte d'une influence probable du passage au point de Curie. Certaines de nos expériences ont été faites avec des dépôts épais, d'autres avec des dépôts minces; de toute façon on montre ([12]) que des conditions aux limites différentes (dépôt mince ou dépôt épais) doivent conduire à des résultats sensiblement identiques. Les mesures, reportées sur la figure 2, donnent

$$Q_j = 52\,000\ \text{cal/at-g} \qquad \text{et} \qquad D_{0j}\,\delta = 1,8.10^{-4}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Les coefficients de diffusion du chrome dans le fer que nous avons utilisés sont légèrement moins élevés que les coefficients d'autodiffusion mesurés

dans un fer de pureté analogue [13]. Cet effet peut provenir d'une influence de la pureté du fer utilisé. Les figures 3 et 4 représentent une autoradiographie d'un échantillon recuit un mois à 650°C et la micrographie correspondante : on constate d'une part la présence de diffusion intergranulaire du chrome, d'autre part l'influence de l'orientation des joints de grains.

En conclusion, les vitesses de diffusion en volume du chrome et du fer radioactif dans le fer à dilution infinie sont sensiblement identiques, mais beaucoup plus élevées que la vitesse d'autodiffusion du chrome [4] ou de diffusion du fer dans le chrome [5]. La vitesse de diffusion intergranulaire du chrome dans le fer est plus faible que celle de l'autodiffusion intergranulaire du fer.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) H. W. Paxton et E. J. Pasierb, *Trans. A.I.M.E.*, 218, 1960, p. 794.
(2) V. T. Heumann et H. Bohner, *Archiv. Eisenhüttenwes.*, 31, 1960, p. 749.
(3) F. Buffington, K. Hirano et M. Cohen, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 434.
(4) J. Askill, *Diffusion in b.c.c. metals*, 1964, p. 253.
(5) B. A. Wolf et H. W. Paxton, *Trans. A.I.M.E.*, 230, 1964, p. 1426.
(6) A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis et L. Habraken, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 275.
(7) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 88, 1952, p. 289.
(8) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964.
(9) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(10) M. Aucouturier, O. Pinheiro Ribeiro de Castro et P. Lacombe, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 125.
(11) Toshiro Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. of Met.*, 2, 1961, p. 25.
(12) A. D. Le Claire, *J. Appl. Phys.*, 14, 1963, p. 351.
(13) C. Leymonie, Y. Adda, A. Kirianenko et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1512.

(*Centre de Recherches métallurgiques, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Traitement de surface des polymères par bombardement ionique pour favoriser l'adhésion.* Note (*) de M[lle] **Maryse Chevillon** et M. **Francis Mahieux**, présentée par M. Georges Champetier.

Le traitement de surface par effluvage du polyéthylène et du polytétrafluoroéthylène, augmente considérablement (de l'ordre de 11 fois) la « force d'adhésion » (définition empirique). On détermine quelques facteurs de l'effluvage (E/P) pour divers gaz et l'on propose quelques hypothèses d'interprétation des résultats observés.

L'effluvage en atmosphère d'oxygène sous pression réduite est un traitement de surface bien connu pour l'encrage du polyéthylène.

Hansen et Schonhorn ([2]) viennent d'étendre ces techniques à la série des gaz nobles (He, Ar, Kr, Xe). Ces auteurs s'intéressent surtout au polyéthylène et au polytétrafluoroéthylène dont les propriétés d'adhésion sont faibles. Ils constatent une augmentation de la « force d'adhésion » mais n'en donnent pas les valeurs avec précision. Ils interprètent ce phénomène en admettant une réticulation superficielle provoquant un durcissement en surface.

Nous avons voulu d'abord ici, préciser et étendre ces mesures de « force d'adhésion » (propriété globale empirique), puis commencer à proposer quelques relations théoriques explicatives.

Nous avons au préalable comparé entre elles, les diverses colles en fonction du critère empirique de « force d'adhésion ».

La colle est étalée sur la surface d'arrachement de deux éprouvettes de traction perpendiculaire. La charge de rupture calculée pour 1 cm² constitue la « force d'adhésion ». Les résultats d'essais de traction enregistrés sur machine Instron sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

« Force d'adhésion » sans traitement de surface de PE/Al *et de* PTFE/Al *avec différents adhésifs.*

		Adhésifs.				
		Polyphényl siloxane.	Poly-sulfure.	Poly-uréthane.	Poly-esters.	Poly-époxyde.
Force d'adhésion (kgf/cm²).	PE/Al	1	2	6	12	18
	PTFE/Al	1,1	1,3	3,3	5,3	10

Dans les essais ultérieurs, nous avons choisi les meilleures colles, à savoir les époxydes, de façon à juger de l'effet du seul traitement de surface.

L'effluvage des pièces se réalise dans une cloche à vide entre électrodes (anode en aluminium, cathode en cuivre).

Dans le bombardement ionique sous pression réduite, ions gazeux et atomes « superficiels » du polymère échangent par collisions élastiques [([3]), ([4])] une quantité d'énergie moyenne ΔW qui s'exprime en

fonction des éléments intrinsèques des ions et électrons (le libre parcours moyen des ions est exprimé sous la forme $\lambda = a/P$, a dépend de la nature du gaz, de la température, des unités) :

$$\boxed{\Delta W \simeq 8.10^{-20} ae \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{P},}$$

ΔW en électrons-volts; e, charge de l'électron (coulombs); m, masse de l'électron; M, masse de l'ion gazeux; E, champ électrique en volts par mètre; P, pression en millimètres de mercure (E/P est désigné sous le terme de facteur d'ionisation).

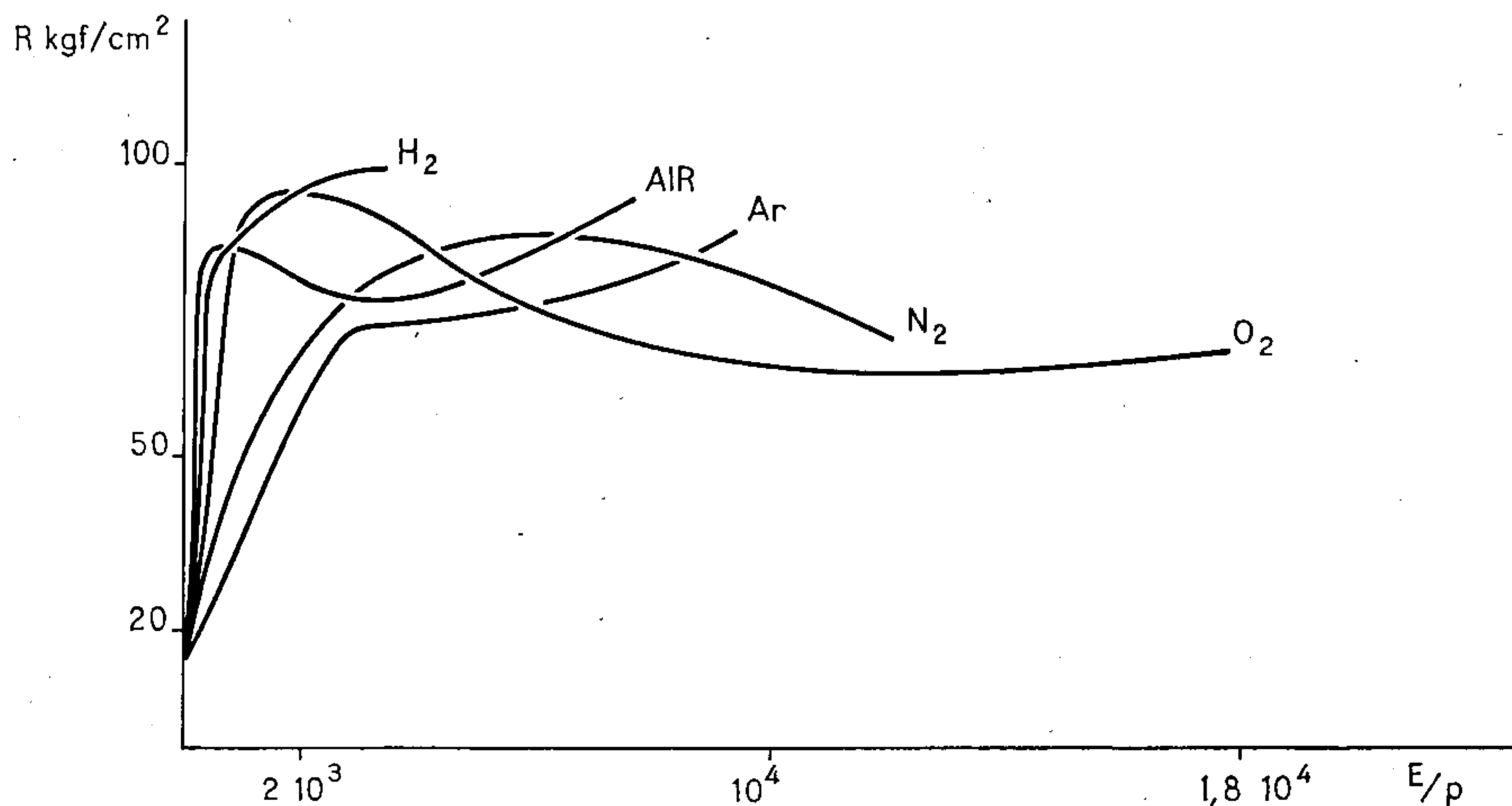


Fig. 1. — Influence du traitement de surface sur la « force d'adhésion » PE/Al.

Les gaz utilisés comprennent des gaz « actifs » susceptibles de créer en surface des liaisons chimiques ouvertes ou des radicaux libres et/ou de s'y introduire comme nouvel atome et des gaz « inactifs », gaz nobles, qui ne peuvent agir que par un transfert de charge (radical libre ou réticulation).

Les résultats sont consignés dans les figures 1 et 2 (PE, PTFE indiquent respectivement le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène).

Nous constatons une influence du facteur d'ionisation et de la nature du gaz. Les propriétés d'adhésion de la surface ne varient pas après une attente d'un mois à l'air.

La « force d'adhésion » (en traction perpendiculaire) passe de 11 à 95 kg/cm² pour PE et de 4 à 65 kg/cm² pour PTFE, soit un accroissement de 11 à 16 ordres de grandeur par ce seul traitement de surface.

D'autres résultats, non portés sur la courbe, ont montré que l'effet maximal sur le polyéthylène provient de la vapeur d'eau (ion OH^-) avec 100 kg/cm².

Dans le cas de PTFE, le traitement est encore inférieur à ce qu'on obtient par traitement au complexe sodium-naphtalène (100 kg/cm²). Mais il est possible d'améliorer encore les qualités d'adhésion par effluvage.

Les gaz nobles donnent 50 à 70 % de l'effet maximal (100) considéré. La seule réticulation qui résulte certainement de leur action, semble donc égale ou supérieure aux autres effets possibles, comme un pontage entre les liaisons de surface et la colle, dû aux liaisons chimiques ouvertes ou aux radicaux libres créés.

En effet, au cours d'une transformation qui fait passer la température de fusion de la couche superficielle du polymère de T_{m_0} à T_m, le nombre

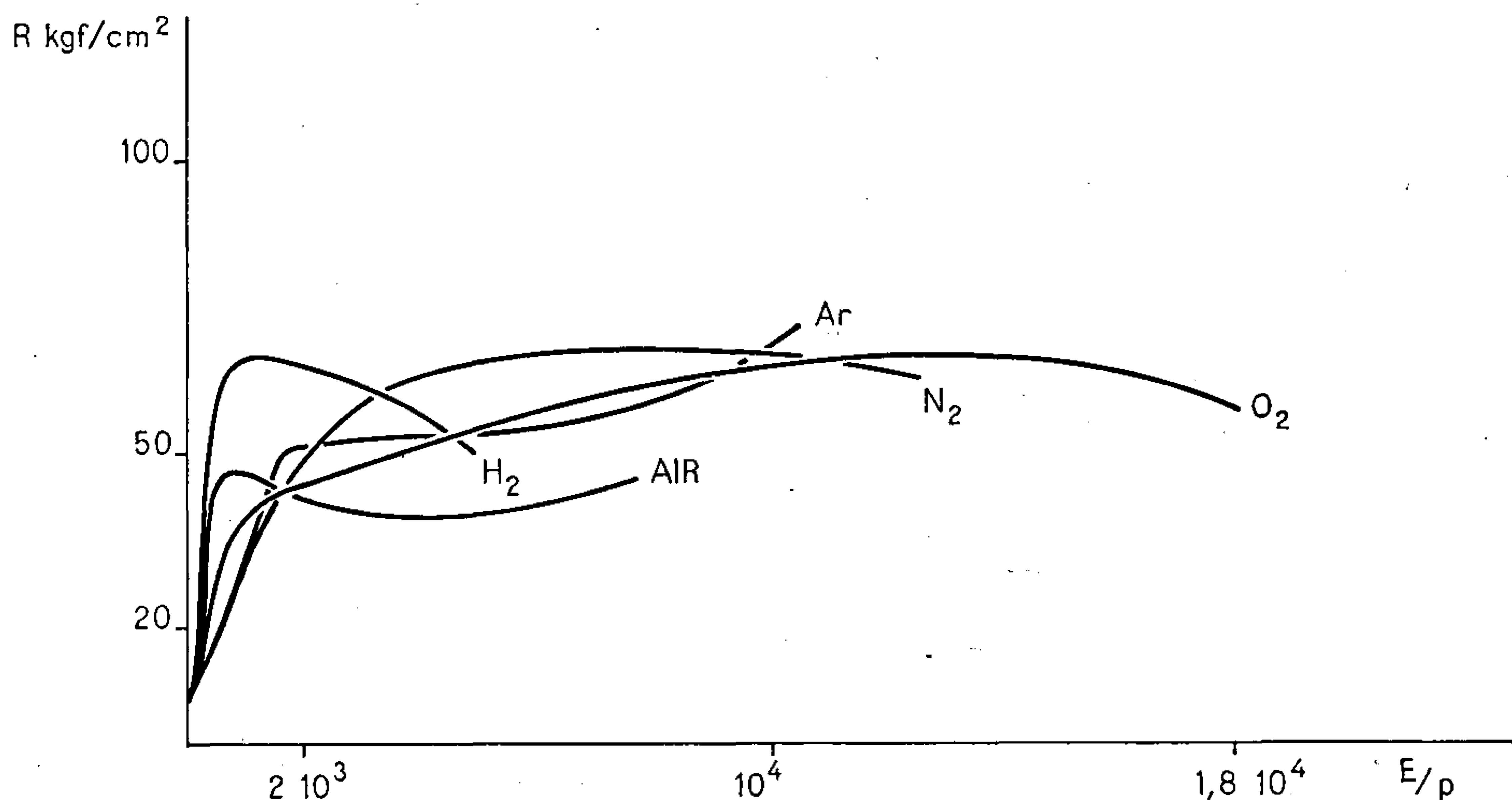


Fig. 2. — Influence du traitement de surface sur la « force d'adhésion » PTFE/Al.

moléculaire moyen ($\bar{x}_n$) est lié à l'enthalpie de fusion ΔH_f du polymère [8] selon

$$\boxed{\frac{1}{T_{m_0}} - \frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H_f}\,\frac{2}{\bar{x}_n}.}$$

Or les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de vaporisation (ΔH_v) varient corrélativement et selon l'équation de Hildebrand [5] ΔE_v est lié à la tension superficielle γ par

$$\boxed{\gamma \simeq 0{,}059\,\Delta E_v^{1,16}\,V^{-0,87},}$$

où V, volume molaire; ΔE_v, énergie de vaporisation de 1 cm³ du polymère.

Par ailleurs, Schonhorn [6] a établi, à partir d'un modèle de motifs sphériques apposés (exemple : CH_2 pour le polyéthylène), une relation analogue :

$$\boxed{\gamma \simeq 0{,}33\left(\frac{V_1}{N}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{\Delta E_v}{V_1},}$$

où V_I, volume molaire du motif; N, nombre d'Avogadro; ΔE_v, énergie de vaporisation du motif.

γ intervient directement sur la « force d'adhésion » comme l'ont établi les travaux de Zisman ([7]).

La réticulation accrue semblerait donc suffisante pour expliquer une grande part de l'accroissement de la « force d'adhésion ». De plus, le maximum des courbes s'expliquerait aisément par une croissance de la réticulation (et donc de la cohésion) superficielle, suivie d'un début de dégradation sous l'effet accru du bombardement.

Il serait possible, également, d'arguer d'un équilibre atteint en concentration superficielle de radicaux libres créés.

Il reste à établir expérimentalement ces hypothèses par des mesures et observations actuellement en cours.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

([1]) Travail réalisé avec l'assistance technique de M. Jean-Pierre Doucet.

([2]) R. H. Hansen et H. Schonhorn, *Polymer Letters*, 4, 1966, p. 203-209.

([3]) W. L. Fite, *Preprints A.C.S. Meeting* (153rd), April 1967.

([4]) R. Papoular, *Phénomènes électriques dans les Gaz*, Monographies, Dunod, Paris, 1963.

([5]) Hildebrand et Scott, *The solubility of non electrolytes*, University Microfilm, 1950, p. 431.

([6]) H. Schonhorn, *J. Chem. Phys.*, 43, n° 6, 1965, p. 2041-2043.

([7]) *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Advances in chemistry Series, n° 43, 1964.

([8]) P. J. Flory, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University, p. 380.

(Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, route de Nozay, Marcoussis, Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres de phases dans le ternaire* SO_3-N_2O_5-H_2O, *au voisinage du pseudo-binaire* HNO_3-SO_3. Note (*) de M. **Pierre Vitse**, transmise par M. Paul Pascal.

La méthode des restes de Schreinmackers appliquée à l'étude des équilibres isothermes de phases de ce système à 0, 25 et 50°C a permis de mettre en évidence les composés suivants : D_1 (11 SO_3, 2N_2O_5, 9H_2O); D_2 (4SO_3, N_2O_5, 3 H_2O); Y (3SO_3, N_2O_5, H_2O); X (4SO_3, N_2O_5, H_2O); W (6SO_3, N_2O_5, H_2O) et Z (20 SO_3, 8N_2O_5, 7H_2O).

Les composés D_2, X étaient bien connus, par contre l'existence de D_1, Y et même W était controversée, Z était inconnu.

Une nouvelle étude du ternaire SO_3, N_2O_5, H_2O au voisinage du binaire HNO_3-SO_3 a été entreprise. Elle a été faite en utilisant la méthode traditionnelle de Schreinmackers dite des « restes » susceptible d'amener à des conclusions beaucoup plus directes que la méthode de disparition du dernier cristal par analyse thermique de « binaires » découpés dans le ternaire, utilisée par Dodé et Pascard [1] ou que cette méthode couplée à quelques cristallisations fractionnées, de Heertjes et Revallier [2].

Les corps utilisés sont : SO_3 préparé selon Bernard [3], HNO_3 préparé selon A. Potier [4] et N_2O_5, par ozonisation des produits de déshydratation de HNO_3 par P_2O_5.

L'appareillage, d'un type classique, protégé de l'humidité a été décrit, en particulier, par Mascherpa [5]; mais les opérations de mélange initial et de prélèvement final ont nécessité la mise au point de techniques particulières. Les restes solides sont obtenus par centrifugation.

Les dosages consistent en une acidité totale et un titrage de l'azote V par la méthode de Leithe [6], l'expérience a montré qu'un dosage du soufre VI, complémentaire, était inutile. Cette méthode est ici extrêmement précise.

Les phases étudiées l'ont été après des traitements thermiques de cristallisation particulièrement importants dans le cas présent (vitrification et nombreux équilibres métastables).

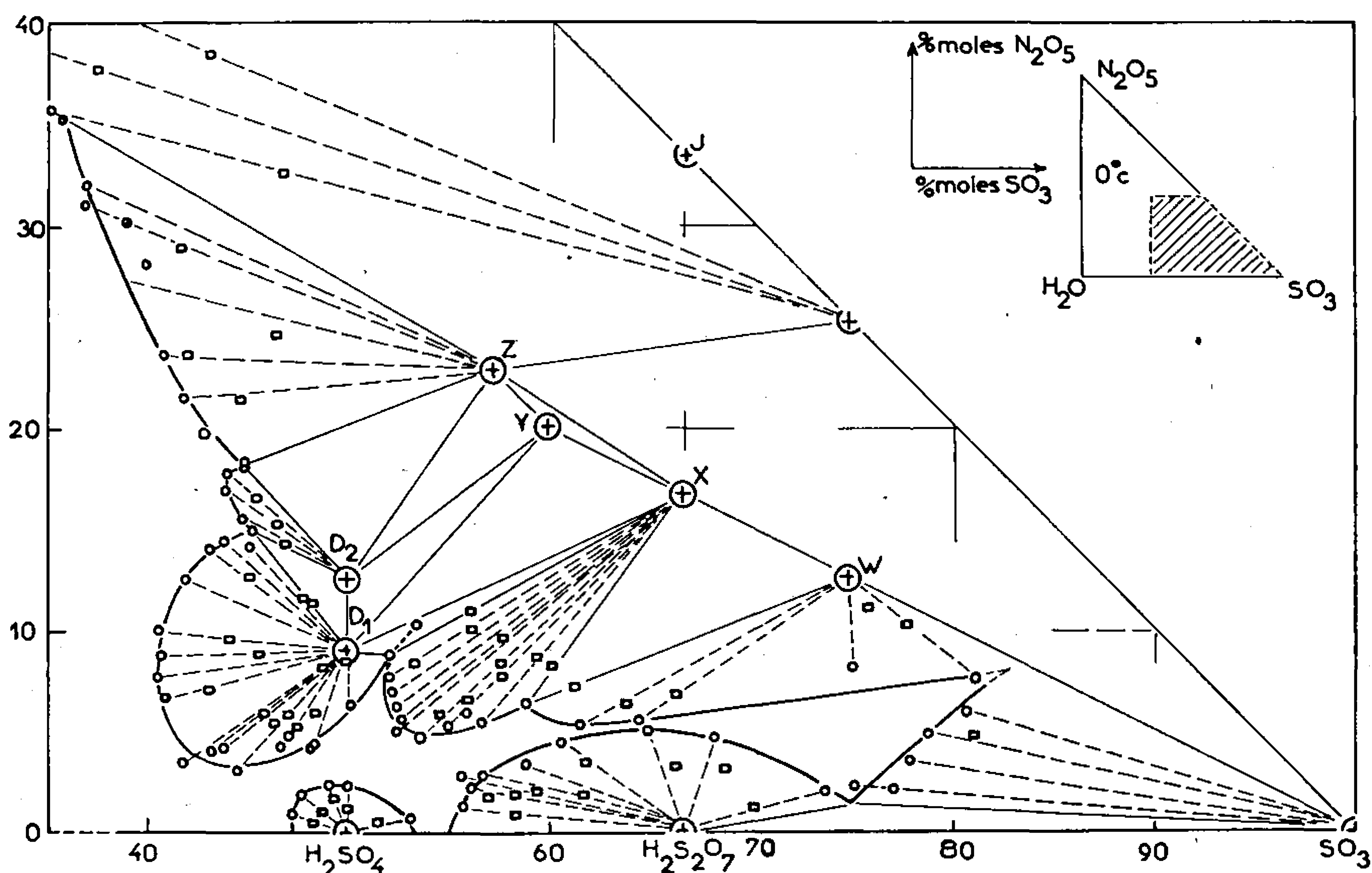
La figure ci-après est la reproduction du diagramme ternaire en coordonnées rectangulaires qui a été obtenu à 0°C. Des diagrammes du même type ont été déterminés à 25 et 50°C.

— *Le composé* D_1 [14] cristallise assez difficilement. On chauffe à partir de — 190°C, il y a dévitrification, puis à — 30°C cristallisation. Son domaine d'existence est vaste à 0°C, mais il a disparu à 25°C. Il est vraisemblablement à fusion non congruente.

La méthode des restes permet de confirmer la stœchiométrie 11 SO_3, 2 N_2O_5, 9 H_2O déjà proposée par Dodé et Pascard et infirme donc celle

qui a été indiquée postérieurement par Pascard (6 SO_3, N_2O_5, 5 H_2O) [7]. La figure montre que la convergence vers D_1 des droites de mélange conduit à un triangle d'erreur de côté 1 % au maximum.

On note que la nappe à 0°C traverse le plan binaire HNO_3-H_2SO_4 montrant par là que celui-ci n'est pas un binaire vrai. Ceci permet de rejeter définitivement l'interprétation ancienne de Holmes [8]. Par ailleurs, la stœchiométrie indiquée par Carpenter et Lehman [9] est aussi à rejeter.



— *Le composé* D_2 de stœchiométrie 4 SO_3, N_2O_5, 3 H_2O a été signalé d'abord par Weber [13] puis retrouvé par Dodé et Pascard. Son existence est confirmée ici quoique son domaine soit petit. Il cristallise à — 28°C et disparaît au-dessus de 25°C. La forme de la courbe de solubilité à 25°C conduit à penser à la suite de Pascard, qu'il est à fusion congruente.

— *Le composé* Y de stœchiométrie 3 SO_3, N_2O_5, H_2O dont l'existence « probable » a été indiquée par Heertjes et Revallier n'a pas été caractérisé par Dodé et Pascard. Pourtant il se forme très facilement à l'échauffement et cristallise au voisinage de 0°C. Cependant seul l'isotherme à 50°C a permis de l'identifier. A 0°C il est entièrement dans des domaines de trois solides (avec Z et D_2 D_1 et D_2, D_1 et X ou X et Y). A 25°C, il n'est plus qu'au contact de Z, D_2 et X (dans le domaine étudié).

Ce n'est donc que fortuitement que Heertjes et Revallier ont pu conclure. La méthode des restes donne la première preuve indiscutable de son existence. Il semble qu'au-dessus de 50°C son domaine grandisse aux dépens de Z.

— *Le composé* X *de stœchiométrie* 4 SO_3, N_2O_5, H_2O est le moins discuté de tous. Il est connu depuis 1871 (Weber) et l'on sait qu'il est l'hydrogénodisulfate de nitryle. On note que son domaine d'existence, relativement peu ouvert à 0°C, s'ouvre largement à 25°C aux dépens de D_2 Y et W.

— *Le composé* W de stœchiométrie 6 SO_3, N_2O_5, H_2O, n'a été noté que par Heertjes et Revallier et son existence est niée par Pascard. Il est difficile à obtenir et il faut de nombreux échauffements et refroidissements successifs pour que l'on voit apparaître à 5°C des nodules de cristallisation qui se développent lentement. En tous cas, son domaine de cristallisation, étendu à 0°C est déjà réduit à 25°C. Il a disparu à 50°C. On note que la nappe W coupe à 0°C la nappe relative à $SO_{3\beta}$.

De toute façon, son existence et sa stœchiométrie sont indubitables.

Le problème le plus délicat était posé par la stcœhiométrie du composé Z qui cristallise très facilement à température ordinaire à une composition peu éloignée de celle de Y mais plus riche en HNO_3. Cathala et Dodé [10], Dodé [11] seul puis Pascard [6] lui ont attribué la stœchiométrie 5 SO_3, 2 N_2O_5, 2 H_2O cependant que Kuznetsov [12] préférait 8 SO_3, 3 N_2O_5, 3 H_2O.

Ces deux formules sont sur la droite HNO_3, 3 SO_3. En fait Heertjes et Revallier ont remarqué que Z semblait exister hors de cette droite dans le domaine HNO_3-N_2O_5-SO_3. On a d'abord montré qu'il en était effectivement ainsi à 0°C de « restes » mouillés convenablement centrifugés. Mais ce sont les expériences à 25°C où le domaine de Z est très vaste qui ont été décisives (convergences des droites de mélange assurées avec un triangle d'erreur de côté 0,2 %). Il faut cependant noter que les difficultés de dosages sont grandes et que l'on doit, là plus encore qu'ailleurs, geler les échantillons avant dissolution dans l'eau glacée. La stœchiométrie obtenue est 20 SO_3, 8 N_2O_5, 7 H_2O. Ce composé ne fond ou se décompose que bien au-dessus de 50°C. On remarque que son existence fait du binaire HNO_3-SO_3 un binaire vrai de SO_3 à Y et un pseudo-binaire au-delà.

Ainsi, l'existence de ces six composés semble établie définitivement. Le seul point d'interrogation qui subsiste dans le domaine SO_3, HNO_3, H_2O est l'existence du composé 6 SO_3, N_2O_5, 2 H_2O que Pascard aurait mis en évidence. En fait, le diagramme à 0°C présenté ici est assez incertain dans ce domaine (*voir* figure). Les difficultés de cristallisation sont grandes et il est possible que cela corresponde à l'existence d'un composé que l'on n'a pas encore réussi à faire cristalliser.

Le diagramme à 0°C met encore en évidence les domaines de cristallisation de H_2SO_4 et surtout de $H_2S_2O_7$ et $SO_{3\beta}$.

J'ai aussi abordé l'étude du domaine N_2O_5-HNO_3-SO_3. Il y a à 0°C un domaine très vaste où cristallise 3 SO_3, N_2O_5 et plusieurs expériences de spectroscopie infrarouge ont démontré l'existence de 2 SO_3, N_2O_5. Cette étude est en cours.

Il est illusoire de proposer *à priori* des formules explicites pour tous ces composés que l'on peut présumer être des sels de nitryle. On en donnera les caractéristiques, telles qu'elles ont été dégagées d'une étude de spectroscopie de vibration, dans une prochaine Note.

(*) Séance du 16 août 1967.

(1) DODÉ et PASCARD, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1144.
(2) HEERTJES et REVALLIER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 287.
(3) BERNARD, *Thèse*, Paris, 1957.
(4) A. POTIER, *Thèse*, Toulouse, 1954.
(5) MASCHERPA, *Thèse*, Montpellier, 1965.
(6) LEITHE, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 1082.
(7) PASCARD, *Thèse*, Nancy, 1956.
(8) HOLMÈS, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 1920.
(9) CARPENTER et LEHMAN, *Trans. Am. Instr. Chem. Eng.*, 27, 1925.
(10) CATHALA et DODÉ, *Mém. Poudres*, 32, 1950, p. 67.
(11) DODÉ, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 153.
(12) KUZNETSOV, KUZNETSOV et FETISOV, *J. Appl. Chem. U. R. S. S.*, 25, 1952, p. 1365.
(13) WEBER, *Pogg. Ann.*, 142, 1871, p. 602.
(14) D = Dodé, les autres dénominations sont dues à Heertjes et Revallier.

(*Laboratoire des acides minéraux, associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Place Eugène Bataillon,
Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mesures directes à 1075°C des enthalpies molaires partielles de l'oxygène dans le protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Jean-Francis Marucco**, **Paul Gerdanian** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le domaine du protoxyde lorsque O/Fe croît à partir de 1,045, $-h_{O_2}^{M}$ varie rapidement de 70 à 120 kcal/mole, passe ensuite par un maximum peu marqué, puis décroît très légèrement. Nos premières valeurs de $-h_{O_2}^{M}$ sont beaucoup plus faibles que celles qu'on obtient à partir de $g_{O_2}^{M}$.

Les valeurs des enthalpies molaires partielles de mélange de l'oxygène dans le protoxyde de fer non stœchiométrique $-h_{O_2}^{M}$ (O/Fe) ont été déterminées par la nouvelle méthode de mesure directe mise au point précédemment [1].

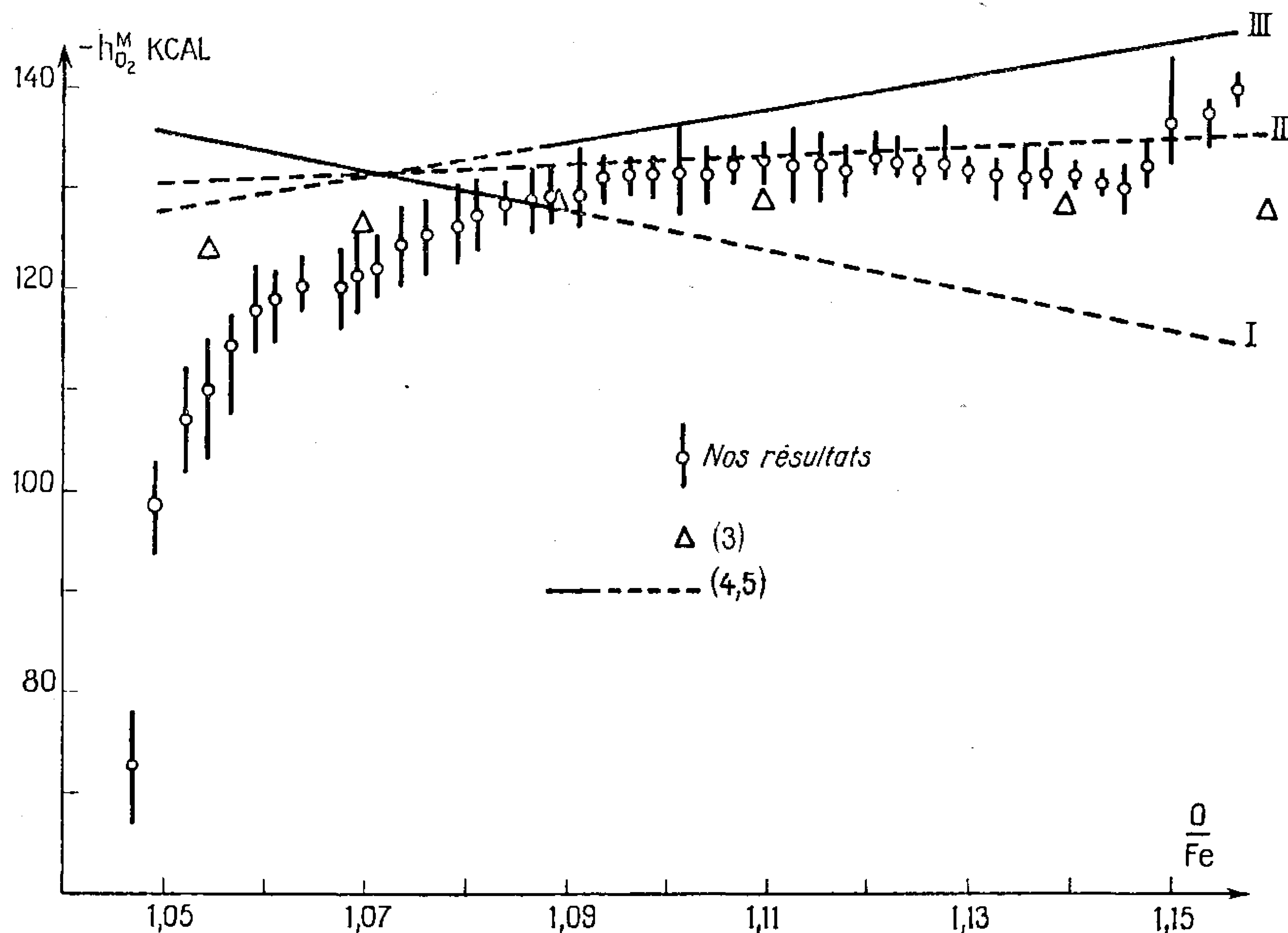
Pour étalonner l'appareil, nous avons naturellement choisi une méthode chimique et non pas la méthode électrique. Nous avons en effet déjà démontré [1] que, pour obtenir un bon étalonnage du microcalorimètre, pour une réaction donnée, il est nécessaire d'utiliser une autre réaction connue qui se déroule dans des conditions les plus voisines possibles de celles de la réaction étudiée, et qui permette d'obtenir des thermogrammes de même type. Pour le présent travail, nous avons choisi la réaction $UO_{2+x} + (\varepsilon/2)\, O_2 \rightarrow UO_{2+x+\varepsilon}$, qui a déjà été étudiée avec le même appareil [2], et qui satisfait aux critères énoncés ci-dessus.

Pour réaliser cet étalonnage, nous envoyons successivement des petites quantités d'oxygène sur une pastille d'UO_2 fritté. Nous mesurons la surface de chaque thermogramme et nous la rapportons à une mole d'oxygène, soit S cette surface, puis nous traçons la courbe S (O/U). Nous avons la relation $h_{O_2}^{M} = -S\,(O/U) \times r - RT$, où r est le coefficient d'étalonnage de l'appareil. Or les valeurs de $h_{O_2}^{M}$ pour O/U = 2,02 sont suffisamment bien connues en fonction de la température, pour que nous puissions admettre la valeur — 61,8 kcal à 1075°C. La détermination de S (O/U = 2,02) nous permet alors de calculer r.

Nous utilisons comme produit de départ du Fe_2O_3 Johnson-Matthey dont les seules impuretés détectées spectroscopiquement sont Si, Mn, Mg, Cu et Ag au taux de 10^{-6} chacun. Ce Fe_2O_3 est réduit en protoxyde à l'aide d'un mélange CO-CO_2 de composition convenable. Le FeO obtenu est mis sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur par compression sous 300 kg/cm². Elles sont recuites sous vide à 1000°C pendant 3 jours. Puis leur composition est ajustée, par transfert d'oxygène, contrôlé à la thermobalance, à la valeur limite $(O/Fe)_{l_1}$ du domaine d'homogénéité du protoxyde à 1075°C, du côté fer.

Cette composition limite $(O/Fe)_{l_1}$ a été mesurée, d'une part en utilisant la méthode des équilibres physicochimiques entre une phase gazeuse oxydo-réductrice CO-CO_2 et le protoxyde de fer, et d'autre part, par des expériences de transfert contrôlé. La valeur moyenne trouvée est $(O/Fe)_{l_1} = 1,0450$.

Nous obtenons des pastilles dont la surface spécifique, mesurée par adsorption de krypton, suivant la méthode B. E. T. est de 0,08 m^2/g. A chaque essai, nous utilisons une pastille dont le poids est voisin de 250 mg.



Après une nouvelle cuisson sous vide pendant 15 h dans le calorimètre, nous introduisons des quantités d'oxygène d'environ 4.10^{-6} mole, ce qui correspond à des variations de composition $\Delta(O/Fe) = 0,0025$. L'oxygène est très rapidement consommé et nous ne détectons plus de dégagement de chaleur 10 mn après l'introduction d'oxygène. La quantité de chaleur mesurée est de l'ordre de 0,5 cal.

Ces mesures de quantités de chaleur ne peuvent être utilisées pour déterminer les valeurs de $-h^M_{O_2}(O/Fe)$ que si l'équilibre thermodynamique a été pratiquement atteint lorsqu'on n'observe plus de dégagement de chaleur. Or dans une étude précédente [1], nous avons montré qu'il en était bien ainsi pour les oxydes non stœchiométriques de la phase FeO, dès la température de 800°C. On peut en déduire qu'il en sera de même *a fortiori* pour la température de 1075°C.

Nous avons effectué neuf expériences indépendantes totalisant 350 points expérimentaux. Pour représenter l'ensemble de ces résultats, nous avons découpé le domaine d'homogénéité du protoxyde en 40 intervalles de

compositions successifs égaux, et nous avons déterminé la moyenne des points expérimentaux contenus dans chaque intervalle. Nous avons représenté sur la figure chaque point moyen avec le domaine qui contient tous les points expérimentaux. Ces points présentent une certaine dispersion qui doit être imputée avant tout aux fluctuations du zéro de l'appareil. Néanmoins, nous constatons que l'allure de la courbe est nettement déterminée, avec une première partie ascendante très prononcée, les valeurs de $-h_{O_2}^M$ variant du simple au double pour un écart de composition $\Delta(O/Fe) = 0,040$. La courbe passe ensuite par un maximum, puis redécroît très légèrement. Il apparaît une discontinuité dans $-h_{O_2}^M(O/Fe)$ pour une composition voisine de $O/Fe = 1,15$ laquelle est très proche de la composition $(O/Fe)_{l_2} = 1,1445$ que nous avons obtenue pour la limite du domaine FeO, côté magnétite, à 1075°C, en utilisant les deux méthodes citées précédemment. Il faut remarquer que les points expérimentaux obtenus au-delà de $(O/Fe)_{l_2}$ ne correspondent pas à la formation de F_3O_4 par oxydation de $(FeO)_{l_2}$. On peut, en effet, prévoir que pour le domaine à deux phases $(FeO)_{l_2} - Fe_3O_4$ $-h_{O_2}^M$ est supérieure à 150 kcal. Aussi pour $O/Fe > (O/Fe)_{l_2}$ l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint.

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les valeurs de $h_{O_2}^M$ calculées de Darken et Gurry [3] et avec les prévisions de Raccah, Kleman et Vallet [[4], [5]]. Les seules données expérimentales dont disposent ces différents auteurs sont les mesures de pressions partielles d'oxygène p_{O_2} en équilibre avec le protoxyde de fer, pour différentes compositions à différentes températures T.

Darken et Gurry déterminent les valeurs de $h_{O_2}^M$ par la méthode habituelle de dérivation de $g_{O_2}^M(1/T)$, à composition constante. Ils obtiennent ainsi six points pour la température moyenne de 1250°C. Nous voyons sur la figure que, contrairement à nos résultats, les valeurs de $h_{O_2}^M$ qu'ils obtiennent varient peu avec la composition du protoxyde.

Raccah, Kleman et Vallet, en analysant l'ensemble de leurs mesures de $\log p_{O_2}(O/Fe, T)$ concluent à l'existence de trois variétés de protoxyde ayant chacune un domaine de stabilité délimité en température et en composition. Dans chaque domaine, l'enthalpie molaire partielle de l'oxygène dans le protoxyde est une fonction linéaire de la composition et ne dépend pas de la température. A 1075°C, le FeO (I) existe à l'état stable pour $1,0450 < O/Fe < 1,0870$ et le FeO (II) pour $1,0870 < O/Fe < 1,1445$. Nous avons représenté sur la figure, les trois droites $-h_{O_2}^M(O/Fe)$ correspondant aux trois variétés de protoxyde, avec en trait plein, les valeurs prévues.

Nous voyons dès lors que nos résultats diffèrent totalement de ces prévisions. En particulier, aucune des droites ne rend compte de la partie ascendante de la courbe que nous obtenons. A cette température et pour ce domaine de composition, nous sommes dans le domaine du FeO (I)

et comme nous pouvons le constater sur la figure pour cette variété, $-h_{O_2}^M(O/Fe)$ est une fonction décroissante de la composition. Même en admettant, comme Raccah, Kleman et Vallet en envisagent la possibilité, qu'on puisse avoir affaire à des oxydes métastables et en substituant le FeO (III) au FeO (I) les prévisions obtenues sont extrêmement éloignées de nos mesures directes de $h_{O_2}^M(O/Fe)$.

(*) Séance du 3 juillet 1967.
(1) P. Gerdanian et M. Dodé, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 1010.
(2) P. Gerdanian et M. Dodé, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 796.
(3) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
(4) P. Vallet, M. Kleman et P. Raccah, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.
(5) M. Kleman, *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 62, n° 6, 1965.

(*Laboratoire de Chimie thermodynamique, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 415, *Orsay, Essonne.*)

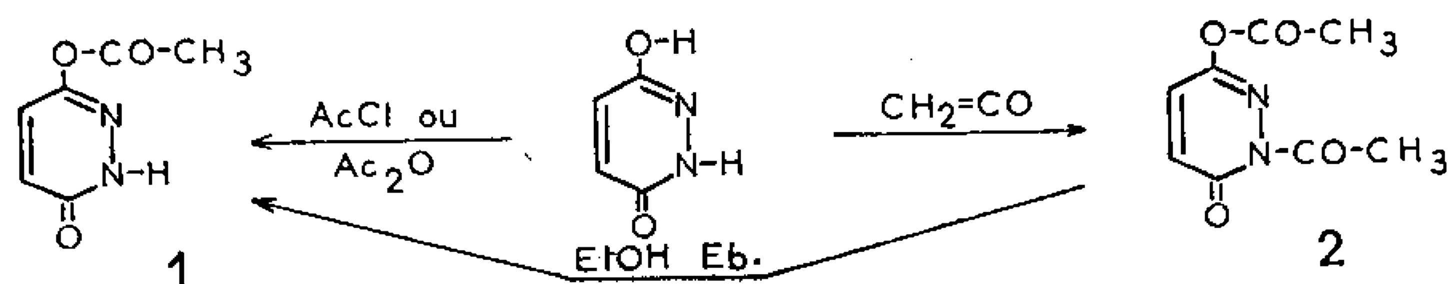
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés acétylés des hydrazides cycliques, maléique et phtalique.* Note de MM. **André Le Berre**, **Jean Godin** et **Robert Garreau**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les réactions précédemment décrites pour préparer la N-acétylpyridazinedione-3.6 conduisent, en fait, à d'autres composés. L'acétyl-1 (carboxy-3 acryloyl)-2 hydrazine, chauffée dans l'acide acétique, donne le N-acétylaminomaléimide, mais traitée à froid par l'anhydride acétique, elle fournit le N-acétylaminoisomaléimide. Ce dernier corps se transpose par chauffage en (carboxy-2 éthène)-2 méthyl-5 oxadiazole-1.3.4.

D'autre part, on montre qu'il existe une tautomérie entre les dérivés N-acétylé et O-acétylé de la phtalazinedione-1.4.

Étudiant par ailleurs certaines réactions des hydrazides cycliques (1) et désirant utiliser comme base de comparaison diverses propriétés physiques, en particulier spectrales, des dérivés acétylés connus des hydrazides maléique et phtalique, nous avons été amenés à reconsidérer les structures de quelques-uns d'entre eux.

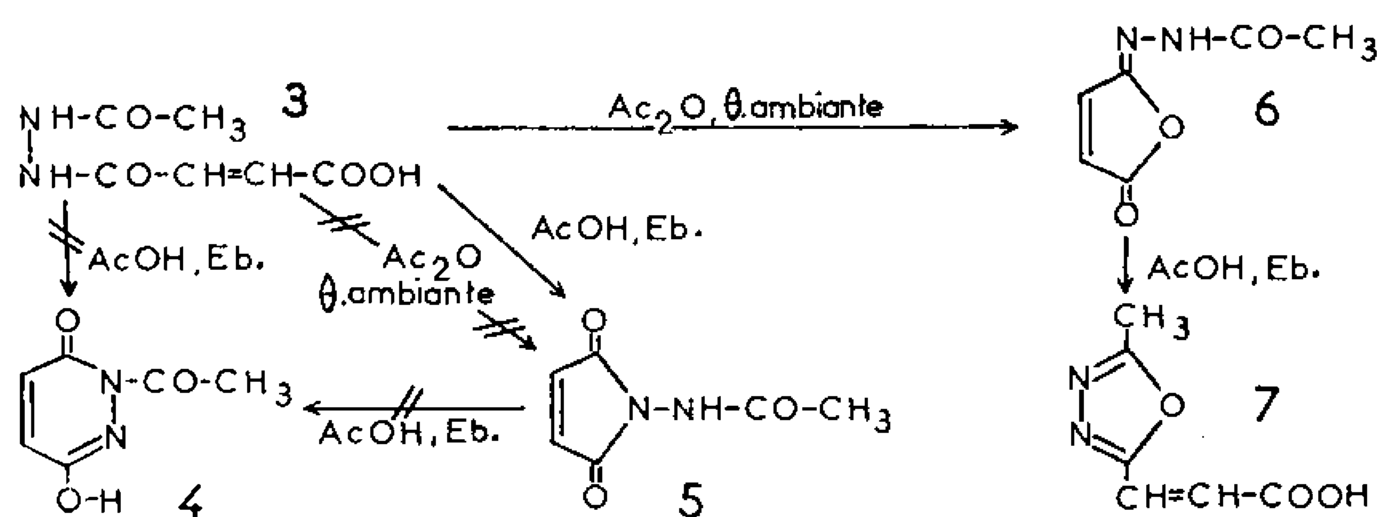
D'après la littérature, l'action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur l'hydrazide maléique fournit un dérivé monoacétylé à l'oxygène, 1 [(2), (3)]. Pour obtenir l'isomère N-acétylé, 4, il faut emprunter une voie détournée : faire réagir l'acétylhydrazine sur l'anhydride maléique pour obtenir l'acétylcarboxyacryloylhydrazine, 3, puis déshydrater celle-ci par chauffage dans l'acide acétique (3). Toutefois, traitée à froid par l'anhydride acétique, cette hydrazine, 3, conduit selon les mêmes auteurs



au N-acétylaminomaléimide, 5 (4) et, selon d'autres, au N-acétylamino-isomaléimide, 6 (5) l'un ou l'autre corps se transposant, par chauffage dans l'acide acétique ou le xylène, en le dérivé N-acétylé de l'hydrazide maléique, 4 (4).

Or, si le spectre R. M. N. du composé O-acétylé, 1, est compatible avec cette structure, il n'en est pas de même pour le prétendu isomère N-acétylé, 4. En fait, le chauffage dans l'acide acétique de l'acétylcarboxy-acryloylhydrazine, 3, conduit non pas à la N-acétylpyridazinedione, 4, mais à l'acétylaminomaléimide, 5. En effet, le spectre R. M. N. de ce composé montre que les deux protons éthyléniques sont équivalents (*voir* tableau) et son spectre ultraviolet est très voisin de celui du maléimide. Notons que cet acétylaminomaléimide, 5, n'est pas transformé par chauffage, même prolongé, dans l'anhydride acétique.

D'autre part, l'action de l'anhydride acétique, à froid, sur l'acétylcarboxyacryloylhydrazine, 3, conduit bien à l'acétylaminoisomaléimide, 6, et c'est ce dérivé qui se transpose par chauffage. Toutefois, le produit formé n'est ni la N-acétylpyridazinedione, 4, ni le N-acétylaminomaléimide, 5, mais un isomère de ces corps auquel nous attribuons la structure du *trans*-(carhoxy-2 éthène)-2 méthyl-5 oxadiazole-1.3.4, 7. Le spectre R.M.N. de ce produit montre qu'il contient deux protons éthyléniques non équivalents en position *trans* (J = 16 c/s) ce qui exclut tous les composés où la double liaison est incluse dans un cycle et ne laisse guère comme formule possible que celle de l'oxadiazole, 7. De tels hétérocycles s'obtiennent habituellement par déshydratation de diacylhydrazines [([6]), ([7])] et il est concevable que le composé, 7, se forme par transposition d'un produit de déshydratation, 6, de l'acétylcarboxyacryloylhydrazine, 3. On sait pourtant que les isoimides se transforment volontiers en imides ([8]) et l'on



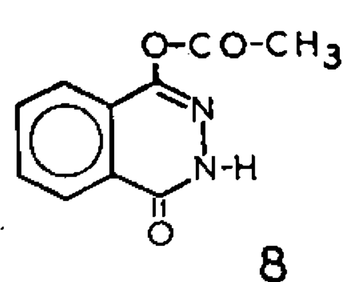
se serait plus facilement attendu à obtenir, à partir de l'acétylaminoisoimide, 6, l'acétylaminoimide, 5, mais la présence de la fonction acétylamino énolisable oriente différemment la réaction.

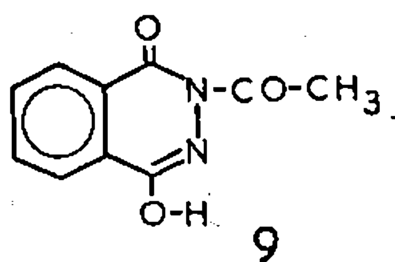
Pour en revenir à la N-acétylpyridazinedione, 4, on a tenté de l'obtenir en faisant réagir le cétène sur l'hydrazine maléique, mais sans succès. Très rapidement, il se forme un dérivé O, N-diacétylé, 2, dont la structure est facilement déterminée par R. M. N. (système AB pour les protons éthyléniques avec J = 10 c/s, et deux méthyles différents). Ce corps, traité dans l'éthanol bouillant, fournit le composé O-acétylé, 1. Signalons qu'un dérivé N, N'-diacétylé de l'hydrazide maléique a été décrit qui se formerait par chauffage de cet hydrazide avec l'anhydride ou le chlorure d'acétyle à température élevée (150-180°) ([9]). En reproduisant ces conditions, nous n'avons isolé que le composé O-acétylé, 1. Précisons, enfin, que ce dernier corps, 1, est thermiquement assez stable et est peu altéré par chauffage prolongé dans divers solvants entre 100 et 200°.

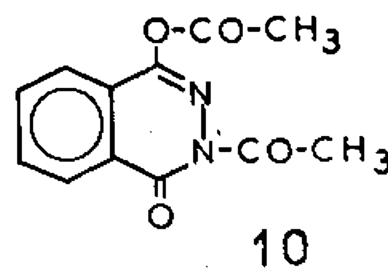
L'hydrazide phtalique, plus réactif que l'hydrazide maléique, fournit directement dans l'anhydride acétique un dérivé O, N-diacétylé, 10 ([10]). Celui-ci s'hydrolyse dans l'éthanol aqueux en composé O-acétylé, 8, ([10]). Quant au dérivé N-acétylé, 9, il est préparé par réaction du chlorure d'acétyle sur l'hydrazide dans la pyridine ([10]).

Les structures de ces produits, déduites de certaines de leurs réactions [10] et justifiées par la R. M. N. pour les composés O- et N-acétylés, 8 et 9 [11] étaient peu douteuses. Les mesures que nous avons faites ne font que les confirmer (*voir* tableau).

Pourtant, il nous a semblé anormal que l'action du chlorure d'acétyle puisse conduire, même en milieu pyridinique, au dérivé N-acétylé, 9.







Or, c'est bien exact, mais si l'on opère dans le chloroforme, sur l'hydrazide ou sur son sel de sodium, on obtient cette fois le dérivé O-acétylé, 8.

Il ne s'agit pas là d'une orientation différente de la réaction selon le milieu, mais d'une isomérisation. D'une manière plus précise, il suffit de chauffer dans un solvant l'un ou l'autre des isomères, 8 et 9, pour faire migrer le groupe acétyle de l'oxygène à l'azote et réciproquement. Le phénomène est facilement suivi en R. M. N. et l'on voit s'établir, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, un état d'équilibre qui

TABLEAU I.

N° du composé.		F (°C) ([a]).	R. M. N. [10^{-6}, pics, J(c/s)]. CO—$C\underline{H}_3$.	$\underline{H}$C=C$\underline{H}$.
1.	litt.....	122–123° ([3])	–	–
	tr.....	125°	2,30 *s*	7,07 *d*–7,22 *d*, J = 10 ([b])
2.	litt.?...	65–66° ([9])	–	–
	tr.....	78–80°	2,30 *s*–2,62 *s*	7,0 *d*–7,20 *d*, J = 10 ([b])
3.	litt.....	172° ([3])	–	–
	tr.....	202° (déc.)	2,10 *s*	6,50 *s* ([c])
5.	litt.....	160–162° ([3])	–	–
	tr.....	164–166°	2,12 *s*	6,97 *s* ([c])
6.	litt.....	164–165° ([4])	2,38 *s*	6,89–7,26, J = 6 ([f])
	tr.....	182°	2,05 *s* ([g])	6,87 *d*–7,87 *d*, J = 6 ([d])
7.	tr.....	172–173°	2,60 *s*	6,80 *d*–7,47 *d*, J = 16 ([c])
8.	litt.....	172–173° ([10])	2,47 *s*	7,80 *m* (3H), 8,47 *m* (1H), noyau ([11]) ([b])
	tr.....	200°	2,47 *s*	7,85 *m* (3H), 8,5 *m* (1H) ([e]), noyau
9.	litt.....	180–183° ([10])	–	–
	tr.....	191°	2,67 *s*	7,55 *m* (2H), 7,90 *m* (2H) ([e]), noyau
10.	litt.....	137–140° ([10])	2,47 *s*–2,67 *s*	([11]), ([b])
	tr.....	133°	2,47 *s*–2,73 *s*	7,75 *m* (3H), 8,40 *m* (1H) ([b]), noyau

([a]) $F_{tr} = F_{inst}$ au bloc Maquenne; ([b]) $CDCl_3$; ([c]) D_2O; ([d]) $(CD_3)_2SO$; ([e]) CD_3COOD; ([f]) $CD_3COOD + CDCl_3$; ([g]) dans $(CD_3)_2SO$, 1 pic large; dans $CDCl_3 + CD_3COOD$ ou CD_3COOD seul, 2 pics à 2,20 et 2,35 et pour les protons éthyléniques, doublet à 6,70, massif à 7,60.

semble varier quelque peu avec le solvant. Par exemple, à l'ébullition de la pyridine, on obtient en quelques minutes un mélange stable contenant 53 % du dérivé N-acétylé, 9.

Les caractéristiques R. M. N., ultraviolet et infrarouge des composés étudiés sont maintenant utilisables pour aider à la détermination des structures d'autres dérivés des hydrazides cycliques. Quant à la N-acétyl-pyridazinedione, 4, il reste à trouver une méthode de préparation. Enfin, la tautomérie particulière des dérivés de l'hydrazide phtalique fera l'objet d'une étude plus approfondie.

(1) A. Le Berre et J. Godin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5296 et 263, série C, 1966, p. 297; A. Le Berre, M. Dormoy et J. Godin, *Ibid.*, 261, 1965, p. 1872.

(2) J. W. Zukel et W. D. Harris, U. S. Patent nº 2.614.917 (21 octobre 1952); *C. A.*, 47, 1953, p. 1889-*h*.

(3) H. Feuer et H. Rubinstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5873.

(4) H. Feuer et J. P. Asunskis, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4684.

(5) E. Hedaya, R. L. Hinman et S. Theodoropulos, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1311.

(6) A. R. Katritzky et A. J. Boulton, *Advances in heterocyclic chemistry*, 7, p. 184, Academic Press, New-York, 1966.

(7) R. Quelet et R. Milcent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5520.

(8) M. L. Ernst et G. L. Schmir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5001 et références citées.

(9) Z. Przezdziecki et A. Chrzaszczewska, *Societatis scientiarum lodziensis Acta chimica*, 10, 1965, p. 109.

(10) H. D. K. Drew et H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 16.

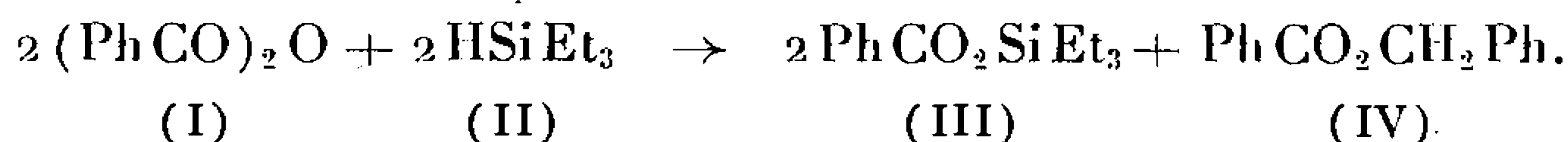
(11) P. G. Parsons et H. J. Rodda, *Austr. J. Chem.*, 17, 1964, p. 491.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des trialcoylhydrogénosilanes sur les anhydrides d'acides carboxyliques.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet** et **Jean Caussé**, transmise par M. Henri Normant.

Les anhydrides d'acides et de diacides carboxyliques aromatiques et aliphatiques conduisent avec les trialcoylhydrogénosilanes à divers résultats qui dépendent de la nature des réactifs, du catalyseur et des conditions expérimentales.

Anhydrides d'acides aromatiques. — 1° *Catalyse par* $ZnCl_2$. — $(PhCO)_2O$ (I) réagit avec $HSiEt_3$ (II), au reflux de celui-ci durant 2 h, pour conduire, avec des rendements élevés, aux esters (III) et (IV) suivant l'équation :



$$\underset{(I)}{2(PhCO)_2O} + \underset{(II)}{2HSiEt_3} \rightarrow \underset{(III)}{2PhCO_2SiEt_3} + \underset{(IV)}{PhCO_2CH_2Ph.}$$

Avec $HSiPr_3$ (V) la température de reflux est nettement plus élevée et l'on n'isole plus l'ester (IV); par contre, la quantité d'ester silicié, $PhCO_2SiPr_3$ (VI), est accrue et il se forme du toluène $PhCH_3$ (VII), conformément à la transformation de l'ester (IV) par $HSiPr_3$ en (VI) et (VII) [(1), (2), (3)].

Pour interpréter la formation des esters (III) et (IV), on peut envisager pour le premier stade de la réaction, soit : 1° une addition (A) de $HSiR_3$ sur un groupe CO de $(PhCO)_2O$ conduisant à un dérivé intermédiaire, $PhCH(OSiR_3)OCOPh$ (VIII), soit 2° une substitution (S) conduisant à $PhCO_2SiR_3$ (III′) et à PhCHO (IX). Comme dans le cas de l'action de $HSiR_3$ sur les chlorures d'acides [(1), (2)], la deuxième évolution nous paraît plus probable pour les mêmes raisons, bien qu'on puisse envisager, semble-t-il, à partir du dérivé d'addition (VIII) une série de réactions conduisant à (III′) et à (IV). En ce qui concerne l'évolution (S) nous noterons que l'aldéhyde PhCHO (IX) peut réagir sur $HSiR_3$ [(2), (4), (5)], pour donner $PhCH_2OSiR_3$ qui est ensuite scindé, comme nous l'avons vérifié (1), en présence de $ZnCl_2$, par $(PhCO)_2O$ (I) en (III′) et (I V); par ailleurs, il est possible que PhCHO (IX) donne, avec $(PhCO)_2O$ (I), $PhCH(OCOPh)_2$ qui serait ensuite scindé par $HSiR_3$ en (III′) et (IV).

2° *Catalyseurs au nickel. — a. Catalyseur obtenu par réduction de* $NiCl_2$ *au moyen de* $HSiR_3$ (6) : Par action de $(PhCO)_2O$ sur $HSiR_3$, on obtient surtout $PhCO_2SiR_3$ (III′) mais aussi du $PhCH_3$ (VII) et un peu de $PhCH(OSiR_3)CH(OSiR_3)Ph$ (X) (érythro et thréo) dont l'éthanolyse conduit aux hydrobenzoïnes (1); l'obtention de (X) est en faveur de l'évolution (S) qui entraîne la formation de PhCHO (IX) susceptible de conduire à (X) [(2), (4), (5)].

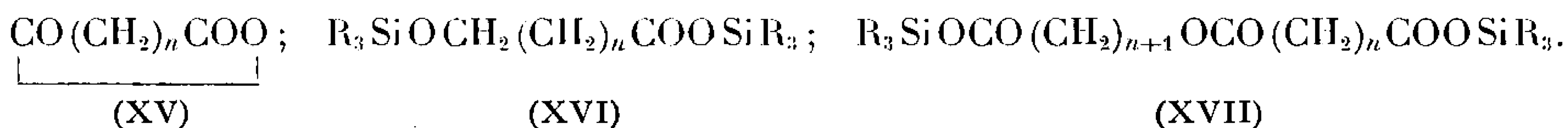
b. Autres catalyseurs : Avec des catalyseurs préparés par traitement de $NiCl_2$ par $HSiR_3$ en présence de Et_2S ou par traitement de sulfure de

nickel par $HSiR_3$, il se forme davantage de (X) et moins de $PhCO_2SiR_3$ (III′); il apparaît aussi une légère décarbonylation conduisant à du benzène et à de l'oxyde de carbone.

ANHYDRIDES D'ACIDES ALIPHATIQUES. — 1° *Catalyse par* $ZnCl_2$. — Les anhydrides $(RCO)_2O$ (XI) (R = Me, Et, Pr) et $HSiEt_3$ conduisent, avec de bons rendements, aux esters RCO_2CH_2R (XII) et RCO_2SiEt_3 (XIII) [1].

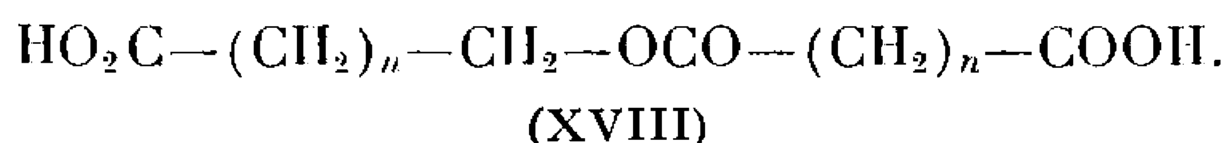
2° *Catalyseur obtenu par réduction de* $NiCl_2$ *par* $HSiEt_3$. On observe qu'à partir de $(RCO)_2O$ (XI) et $HSiEt_3$ (II) il se forme, quand on opère avec un bon reflux de (II), surtout RCO_2SiEt_3 (XIII), mais aussi RCH_2OSiEt_3 (XIV) et un peu de gaz contenant de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures saturés et non saturés; en opérant de façon plus ménagée on décèle, par chromatographie en phase vapeur, à côté de (XIII) et de (XIV), un peu d'ester RCO_2CH_2R (XII) qui paraît être à l'origine de RCH_2OSiEt_3 (XIV) étant donné ce que certains d'entre nous ont signalé [7] à propos de l'action de $HSiEt_3$ sur les esters.

ANHYDRIDES DE DIACIDES ALIPHATIQUES. — 1° *Catalyse par* $ZnCl_2$. — Les anhydrides de diacides (XV) réagissent sur $HSiR_3$ en conduisant, à côté d'un peu de R_6Si_2O, aux deux dérivés (XVI) et (XVII) [1] :


$CO(CH_2)_nCOO$; $R_3SiOCH_2(CH_2)_nCOOSiR_3$; $R_3SiOCO(CH_2)_{n+1}OCO(CH_2)_nCOOSiR_3$.

(XV) (XVI) (XVII)

La méthanolyse en présence d'un acide minéral, ou la pyrolyse en présence de $ZnCl_2$, de (XVI) conduit à la lactone correspondante et à du siloxane R_6Si_2O. La méthanolyse de (XVII) permet d'obtenir des diacides esters nouveaux (XVIII) :


$$HO_2C-(CH_2)_n-CH_2-OCO-(CH_2)_n-COOH.$$

(XVIII)

Par chauffage de (XV) avec des dérivés du type (XVI), $R_3SiOCH_2(CH_2)_m-COOSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$, on obtient des composés du type (XVII) $R_3SiOCO-(CH_2)_n-COO-(CH_2)_{m+1}-CO_2SiR_3$ avec un rendement (30-35 %) amoindri du fait de la pyrolyse de (XVI) en R_6Si_2O et lactone correspondante.

2° *Catalyseur obtenu par action de* $HSiR_3$ *sur* $NiCl_2$. — Il y a formation, essentiellement, de (XVI) accompagné d'un peu de $H-(CH_2)_n-CO_2SiR_3$ (XIX) et d'oxyde de carbone ainsi que de très faibles quantités de $CH_3-(CH_2)_n-CO_2SiR_3$ (XX) et de R_6Si_2O. La formation de (XX) peut être attribuée à une pyrolyse de (XVI) en R_6Si_2O et lactone suivie de l'action de $HSiR_3$ sur cette lactone qui conduit, en présence de ce catalyseur, au dérivé d'addition (XX) [8]; quant au dérivé (XIX), il semble résulter d'une décarbonylation en présence du catalyseur et de $HSiR_3$ à rapprocher de celle qu'on avait observée lors de l'action des chlorures d'acides sur $HSiR_3$ en présence de catalyseurs au nickel [[1], [2]].

ANHYDRIDES DE DIACIDES AROMATIQUES. — L'anhydride phtalique (XXI) réagit avec $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$ ou du précédent catalyseur au nickel, en conduisant, dans les deux cas, aux dérivés ortho $R_3SiOCH_2-Ph-COOSiR_3$ (XXII) [1]; par catalyse avec $ZnCl_2$, les rendements sont de l'ordre de 55 % seulement du fait d'une pyrolyse de (XXII) en phtalide et R_6Si_2O; en présence du catalyseur au nickel le rendement est supérieur (75 %).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les réactions ont été effectuées au reflux de l'hydrogénosilane durant 2 à 3 h; nous donnerons dans l'ordre pour les dérivés formés : masse, É, n_D^{20}, d_4^{20}.

Anhydrides d'acides aromatiques. — Anhydride 0,1 mole; $HSiR_3$, 0,2 mole.

A. *Catalyse par* $ZnCl_2$; 1° $(PhCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (III) 21,9 g; $É_1$ 103°; 1,4933; 0,993. — (IV) 9 g; $É_1$ 133°; 1,5681; 1,127. — 2° $(PhCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (VI) 43 g; $É_{0,7}$ 122°; 1,4890; 0,964. — (VII) 4 g; $É_{760}$ 112°; 1,4970; 0,815.

B. *Catalyseurs au nickel :* B_1. 1 g $NiCl_2$ traité par 5 g $HSiR_3$ durant 2 h. 1° $(PhCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (III) 32 g. — (VII) faibles quantités. — (X) 6 g; $É_{0,4}$ 150°; 1,5068; 0,964. — 2° $(PhCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (VI) 36 g. — (VII) 7,8 g. — (X) 4,7 g; $É_{0,5}$ 185°; 1,4970; 0,938. — B_2. 1 g $NiCl_2$ est traité pendant 24 h par 5 g de $HSiR_3$ en présence de 2 g de Et_2S. — 1° $(PhCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (III) 26,6 g. — (X) 9 g; ArH et CO traces. — 2° $(PhCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (VI) 30 g. — (X) 13 g; ArH et CO traces.

Anhydrides d'acides aliphatiques. — A partir de 0,15 mole de $(RCO)_2O$ et 0,3 mole de $HSiR_3$. — A. *Catalyseur* $ZnCl_2$: 1° $(MeCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XII) 5,8 g. — (XIII) 23,8 g. — 2° $(MeCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (XII) 6 g. — (XIII) 29 g. — 3° $(EtCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XII) 11 g. — (XIII) 27 g. — 4° $(EtCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (XII) 5,2 g. — (XIII) 34,5 g. — 5° $(PrCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XII) 11 g. — (XIII) 28,3 g. — 6° $(PrCO)_2O$ et $HSiPr_3$: (XII) 7,5 g. — (XIII) 35,5 g.

B. *Catalyseur au nickel préparé suivant* B_1 : 1° $(MeCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XIII) 30 g. — (XIV) 10,8 g. — 2° $(EtCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XIII) 34 g. — (XIV) 8,8 g. — 3° $(PrCO)_2O$ et $HSiEt_3$: (XIII) 32 g. — (XIV) 11,7 g.

Anhydrides de diacides aliphatiques. — 0,15 mole d'anhydride et 0,3 mole de $HSiR_3$. — A. *Catalyseur* $ZnCl_2$: 1° (XV) avec $n = 2$ et $HSiEt_3$: (XVI) 19,5 g; $É_{0,6}$ 142°; 1,4442 0,911. — (XVII) 13,4 g; $É_{0,7}$ 192°; 1,4520; 0,993; après méthanolyse de (XVII) : (XVIII) F 103-104°. — 2° (XV) avec $n = 2$ et $HSiPr_3$: (XVI) 30 g; $É_{0,7}$ 170°; 1,4495; 0,903. — (XVII) 10,7 g; $É_{0,6}$ 219°; 1,4542; 0,965. — (XVIII) F 103-104°. — 3° (XV) avec $n = 3$ et $HSiEt_3$: (XVI) 29 g; $É_1$ 150°; 1,4454; 0,919. — (XVII) 6,5 g; $É_1$ 209°; 1,4545.

B. *Catalyseur au nickel préparé suivant* B_1 : Le rendement en (XIX) est déterminé par chromatographie en phase vapeur. — 1° (XV) avec ($n = 2$) et $HSiEt_3$. — (XVI) 37 g; Rdt 75 %. — (XIX) Rdt 15 %. — (XX) traces;

CO 450 cm^3. — 2° (XV) avec $n = 3$ et $HSiEt_3$: (XVI) 35 g; Rdt 70 %. — (XIX) Rdt 11 %. — (XX) traces; CO 330 cm^3.

Action d'anhydrides de diacides aliphatiques (XV) *sur des composés de types* (XVI) *en présence de* $ZnCl_2$. — Quantités équimoléculaires : 0,1 mole. — 1° (XV) et (XVI) avec $n=m=2$: (XVII) 12,4 g; $É_{0,7}$ 192°; 1,4521. — 2° (XV) et (XVI) avec $n = 2$ et $m = 3$: (XVII) 14 g; $É_1$ 205°; 1,4529. — 3° (XV) et (XVI) avec $n=m=3$: (XVII) 11,6 g; $É_1$ 207°; 1,4545. — 4° (XV) et (XVI) avec $n=3$ et $m=2$: (XVII) 16,3 g; $É_{0,8}$ 211°; 1,4539.

Anhydrides de diacides aromatiques. — Anhydride phtalique (XXI) 0,15 mole. — A. *Catalyseur* $ZnCl_2$: 1° (XXI) et $HSiEt_3$: (XXII) 32,5 g; $É_{0,6}$ 166°; 1,4886; 0,977; (Et_6Si_2O) 14 g; phtalide 7,2 g; Alcoolyse de (XXII), phtalide, F 72°. — 2° (XXI) et $HSiPr_3$: (XXII) 44 g; $É_{1,2}$ 201°; 1,4851; 0,958; (Pr_6Si_2O) 7 g et phtalide 3,8 g.

B. *Catalyseur au nickel préparé suivant* B_1 : 1° (XXI) et $HSiEt_3$: (XXII) 41,6 g. — 2° (XXI) et $HSiPr_3$: (XXII) 51,5 g.

(*) Séance du 7 août 1967.

(1) É. Frainnet et J. Caussé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1258; J. Caussé, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Bordeaux, 1965.

(2) É. Frainnet et J. Caussé, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 49.

(3) É. Frainnet et M. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2138 et résultats non publiés.

(4) É. Frainnet et R. Bourhis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 574.

(5) N. E. Glouchkova et N. P. Karitonov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Khim, 1967, p. 88.

(6) É. Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et W. Bolchert, Brevet français n° 960.071, 13 janvier 1964.

(7) É. Frainnet et M. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1172.

(8) M. Paul et É. Frainnet, 86e *Congrès de l'A.F.A.S.*, Bordeaux, 7 juillet 1967.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

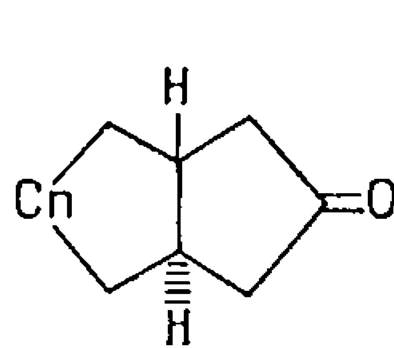
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Payne et Smith appliquée aux alcoylcyclanones.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Joseph Boussinesq, Jean-Pierre Girard** et **Jean-Claude Rossi**, transmise par M. Max Mousseron.

La réaction de Payne et Smith [1] appliquée aux alcoyl-3 et 4 cyclohexanones et aux alcoyl-3 cyclopentanones conduit à des mélanges d'acides avec régression de cycle. L'influence du substituant sur les pourcentages des isomères est précisée.

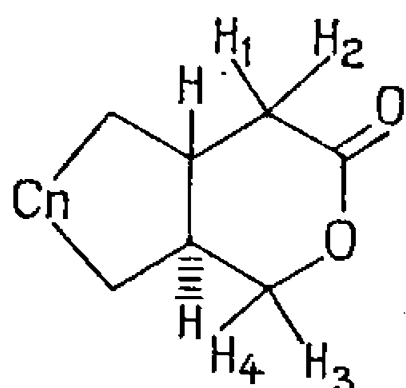
L'obtention d'acides de régression à partir des *cis* et *trans*-décalones-2 et des *cis* et *trans*-perhydrindanones-5 [2] pouvait être généralisée aux bicyclo-(3.3.0) octanones-2 et 3 et aux alcoylcyclopentanones et alcoylcyclohexanones.

Lorsque les bicyclo-(3.3.0) octanones-2 et 3 sont soumises à l'action de SeO_2 et H_2O_2, seule la *cis*-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 fournit l'acide *cis*-bicyclo-(3.2.0) heptane carboxylique-6 *trans* [3].

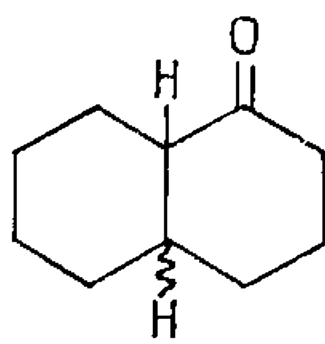
L'absence de régression de cycle dans le cas de la *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 (I) et l'obtention unique de la lactone (II), spectre R. M. N. ($CDCl_3$, T. M. S. référence interne) : massif compris entre $1,2.10^{-6}$ et $2,1.10^{-6}$ (8 H), multiplet à $2,38.10^{-6}$ (H_1, H_2), doublet à $3,96.10^{-6}$ et $4,03.10^{-6}$ (H_3, H_4), peut s'expliquer d'une part par la faible énolisation du carbonyle [4], d'autre part par l'effet stérique de la chaîne accolée qui persiste pour la *trans*-perhydrindanone-2 (III). La cétone (III) conduit en effet à la lactone correspondante (IV) (Rdt 80 %), spectre infrarouge : 1735 cm^{-1}; spectre R. M. N. massif compris entre 1.10^{-6} et 2.10^{-6} (10 H), multiplet centré à $2,55.10^{-6}$ (H_1, H_2), multiplet centré à $4,10.10^{-6}$ (H_3, H_4).



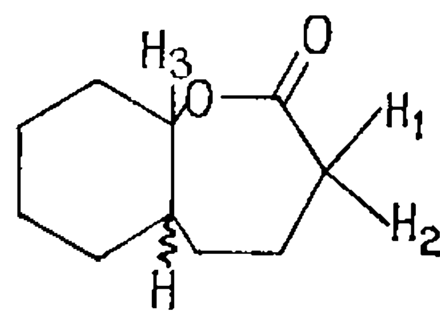
(I) n=1
(III) n=2



(II) n=1
(IV) n=2



(V) cis
(VI) trans



(VII) cis
(VIII) trans

Pour la *cis*-bicyclo-(3.3.0) octanone-2, l'énolisation se produisant vers le carbone angulaire rendrait difficile l'attaque de SeO_4H_2 dans le premier stade de la réaction [5].

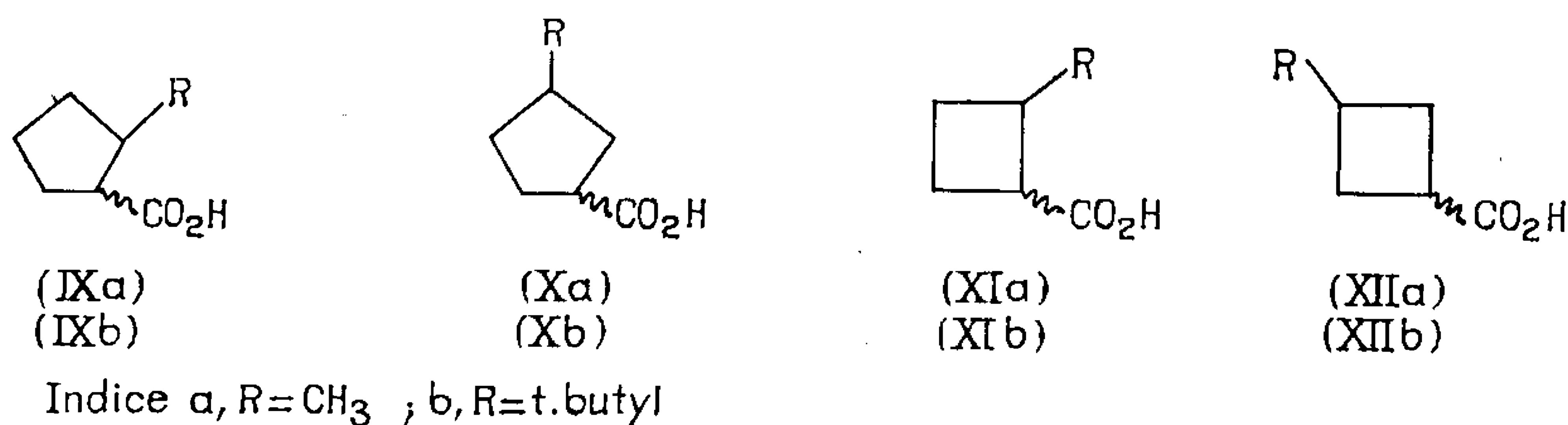
Il en est de même pour les cétones homologues *cis* et *trans*-décalones-1 (V) et (VI) qui conduisent respectivement aux *cis* et *trans* oxa-1 bicyclo-(5.4.0) undécanones-2 (VII) et (VIII).

(VII) Spectre infrarouge; 1735 cm^{-1}; spectre R. M. N. : massif compris entre $1,18.10^{-6}$ et $2,42.10^{-6}$ (12 H), multiplet centré à $4,63.10^{-6}$ [H_3 équatorial, $W_3(1/2) = 7$ Hz].

(VIII) Spectre infrarouge : 1735 cm^{-1} ; spectre R. M. N. : massif compris entre $0{,}8.10^{-6}$ et $2{,}10.10^{-6}$ (10 H), multiplet centré à $2{,}58.10^{-6}$ (H_1, H_2), multiplet centré à 4.10^{-6} [H_3 axial, $W_3(1/2) = 19$ Hz].

Afin de confirmer l'effet stérique dû aux substituants placés en α, β ou γ par rapport au carbonyle sur le cours de la réaction, nous avons examiné le comportement des alcoyl-2 et 3 cyclohexanones et alcoyl-3 cyclopentanones. Ces cétones ont été soumises à l'action de SeO_2 et H_2O_2 dans les conditions déjà décrites ([2]).

Nous avons observé comme en série bicyclique l'absence totale de contraction de cycle avec les alcoyl-2 cyclanones. Pour les autres alcoyl-cyclanones, la formation des acides de régression ci-dessous est observée.



Le tableau I montre l'influence de R sur les pourcentages respectifs en acides de régression (IX) et (X) pour les alcoylcyclohexanones, en acides (XI) et (XII) pour les alcoylcyclopentanones et la formation préférentielle des acides (X) et (XII) pour des substituants volumineux.

TABLEAU I.

Alcoylcyclo-hexanones.	% Rdt en acide de régression (*).	Taux des différents isomères.
Méthyl-2	Néant	—
Méthyl-3	25	(IX *a*) : 36 %; *trans* 25 %; *cis* 11 %
		(X *a*) : 64 %; *cis* 36 %; *trans* 28 %
Méthyl-4	28	(X *a*) : 100 %; *cis* 66 %; *trans* 34 %
t-butyl-2	Néant	—
t-butyl-3	37	(X *b*) : 100 %; *cis*
t-butyl-4	40	(X *b*) : 100 %; *cis*
Alcoylcyclo-pentanones.		
Méthyl-2	Néant	—
Méthyl-3	26	(XI *a*) : 52 %; *trans*
		(XII *a*) : 48 %; *cis* 32 %; *trans* 16 %
t-butyl-3	26	(XI *b*) : 28 %; *trans*
		(XII *b*) : 72 %; *cis* 48 %; *trans* 24 %

(*) L'étude des fractions neutres est en cours.

Identification des acides. — Les taux des acides (IX *a*) et (X *a*) sont établis par examen C. P. L. V. des méthyl-2 et 3 cyclopentanones résultant

de la dégradation des acides. Les taux d'isomères *cis/trans* sont déterminés par R. M. N. des esters méthyliques (tableau II).

TABLEAU II.

Esters.	CH_3 δ(10^{-6}) doublet.
(IX *a*) *trans*	1,11 et 0,92
(IX *a*) *cis*	0,92 et 0,82
(X *a*) *cis*	0,94 et 0,84
(X *a*) *trans*	0,87 et 0,77

— L'acide (X *b*) a été relié au *t*-butylcyclopentanol-3 *cis* préparé selon [6].

— Les acides (XI *a*) et (XII *a*) ont été identifiés avec des échantillons de références fournis par M. le Professeur Conia.

— Les taux des acides (XI *b*) *trans* et (XII *b*) *cis* et *trans* sont évalués par C. P. L. V. des esters méthyliques dont les spectres R. M. N. sont les suivants :

Ester (XI *b*) (*trans*) : singulet à $0{,}82.10^{-6}$ (9 H), deux multiplets entre $1{,}5.10^{-6}$ et $3{,}25.10^{-6}$ (6 H), singulet à $3{,}65.10^{-6}$ (3 H).

Ester (XII *b*) (*cis*) : singulet à $0{,}82.10^{-6}$ (9 H), multiplet centré à $2{,}15.10^{-6}$ (5 H), multiplet centré à $2{,}85.10^{-6}$ (1 H), singulet à $3{,}69.10^{-6}$ (3H).

Ester (XII *b*) (*trans*) : singulet à $0{,}82.10^{-6}$ (9 H), multiplet centré à $2{,}09.10^{-6}$ (5 H), multiplet centré à $3{,}21.10^{-6}$ (1 H), singulet à $3{,}64.10^{-6}$ (3 H).

En conclusion, la réaction de Payne et Smith appliquée aux alcoyl-3 et 4 cyclohexanones et aux alcoyl-3 cyclopentanones permet de montrer une nette orientation de la réaction de régression lorsqu'on passe des méthylcyclanones aux *t*-butylcyclanones. Elle conduit préférentiellement aux composés les plus stables.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en série bicyclique.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) G. B. PAYNE et C. W. SMITH, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1680.

(2) R. GRANGER, J.-P. GIRARD et J. BOUSSINESQ, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1317.

(3) R. GRANGER, J. BOUSSINESQ, J.-P. GIRARD et J.-C. ROSSI, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1717.

(4) P. F. NAU, *Thèse Doctorat ès sciences*, Montpellier, 1958.

(5) H. M. HELLMAN et R. A. JERUSSI, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 741.

(6) J. C. RICHER et GILARDEAU, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3419.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie de Montpellier,
avenue Charles-Flahaut, Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE MINÉRALE. — $MgGeN_2$: *Un nouveau nitrure ternaire du type* $A^{II}B^{IV}N_2$.

Note de MM. **Jean David** et **Jean Lang**, présentée par M. Paul Pascal.

Mis en évidence dans l'action de l'ammoniac sur le germaniure de magnésium, $MgGeN_2$ est préparé par action mutuelle des nitrures de magnésium et de germanium sous courant de gaz ammoniac. Son spectre peut être indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 5{,}504$ Å, $b = 6{,}660$ Å, $c = 5{,}172$ Å. L'oxydation de $MgGeN_2$ conduit au métagermanate de magnésium. Les thermolyses sous gaz inerte laissent apparaître la formation du germaniure Mg_2Ge.

Les nitrures ternaires de type $A^{II}B^{IV}N_2$ dans lesquels A et B sont des éléments normaux des groupes II et IV, sont relativement peu nombreux. Bien qu'un travail effectué à haute température et sous forte pression ([1]) conclue à l'impossibilité d'obtenir de tels composés si l'on ne dispose pas de nitrures binaires ou de réactifs spécialement activés, on connaît cependant des combinaisons dérivées du silicium [([2]), ([3]), ([4])] parmi lesquelles nous avons décrit $MgSiN_2$ ([5]). On a préparé récemment les nitrures ternaires de germanium et de calcium ([6]). Nous avons étudié ici la synthèse du nitrure de germanium et de magnésium. Cette préparation, comme celle du dérivé calcique, se heurte à une difficulté fondamentale qui tient à l'instabilité thermique de Ge_3N_4.

Sous la pression atmosphérique, l'azote est sans action sur le germaniure de magnésium jusqu'à la température de 750°C.

Au-dessus de 750°C et jusqu'à 900°C, température au-delà de laquelle nous n'avons pas poursuivi nos essais, on observe une réaction de nitruration du seul magnésium, le germanium étant libéré.



$$3\,Mg_2Ge + 2\,N_2 \rightarrow 2\,Mg_3N_2 + 3\,Ge. \quad (1)$$

Si l'on remplace l'azote par un courant de gaz ammoniac, aucune réaction ne se produit au-dessous de 750°C environ. Au-dessus de cette dernière température un nouveau composé se forme : $MgGeN_2$ que l'analyse radiocristallographique détecte dans le mélange final.



$$3\,Mg_2Ge + 8\,NH_3 \rightarrow 3\,MgGeN_2 + Mg_3N_2 + 12\,H_2. \quad (2)$$

Les rapports atomiques Mg/Ge étant différents dans le germaniure initial et le nitrure ternaire, l'excédent de magnésium se retrouve sous forme de nitrure. Une partie du germanium est libérée dans le mélange. On ne distingue pas le nitrure de germanium, celui-ci est, en effet, instable à ces températures et, dans le cas contraire, il pourrait éventuellement entrer en réaction avec le nitrure de magnésium.

$MgGeN_2$ se forme aussi par action du germanium sur le nitrure de magnésium en présence d'un courant d'ammoniac selon



(3) $$Mg_3N_2 + 3Ge + 4NH_3 \rightarrow 3MgGeN_2 + 6H_2,$$

le nitrure ternaire est présent à côté des produits initiaux. En réalité, il se forme partiellement du nitrure de germanium qui réagit ensuite sur le nitrure de magnésium.

La méthode de choix consiste donc à faire réagir l'un sur l'autre ces deux nitrures. La dissociation de Ge_3N_4 en ses éléments qui intervient, comme nous l'avons vérifié, à partir de 700°C même sous atmosphère d'azote, rend impossible toute préparation en tube scellé. Les essais que nous avons réalisés par chauffage de mixtes Mg_3N_2-Ge_3N_4 en tubes scellés de silice ou d'acier inoxydable se sont avérés négatifs ou bien se sont terminés par l'éclatement du tube sous la pression de l'azote. Le chauffage des mélanges sous courant d'argon ou d'azote donne aussi des résultats négatifs. La préparation doit s'effectuer sous courant d'ammoniac.

Par chauffage, dans ces conditions, d'un mélange équimoléculaire de Mg_3N_2 et Ge_3N_4 contenu dans une nacelle d'alumine, on obtient un produit dont l'analyse radiocristallographique (Cu-K_α) révèle un spectre original analogue à celui de $MgSiN_2$. Les raies des nitrures initiaux ont disparu.



(4) $$Mg_3N_2 + Ge_3N_4 \rightarrow 3MgGeN_2.$$

La réaction (4) débute à 800°C et reste très lente. Un chauffage à température plus élevée l'accélère mais provoque aussi la libération de germanium. On peut éviter cet inconvénient et obtenir une réaction complète en chauffant par paliers successifs comme par exemple 20 h à 850°C, 2 h à 900°C et 2 h à 950°C.

La combinaison des deux nitrures est perturbée par différents phénomènes :

— d'abord la dissociation de Ge_3N_4 que nous ne pouvons éviter qu'en travaillant sous un courant d'ammoniac d'autant plus important que la température est plus élevée (1 l/mn environ à 800°C);

— le gaz ammoniac utilisé contient d'infimes quantités d'eau qui ne peuvent être piégées dans leur totalité et qui réagissent en 24 h sur le nitrure de magnésium pour donner de la magnésie en quantité non négligeable étant donné le débit gazeux;

— enfin Mg_3N_2 est sublimable dans les conditions de l'expérience. Il est donc nécessaire d'opérer avec des mélanges initiaux où le rapport $Mg_3N_2/Ge_3N_4 > 1$.

Nous avons étudié systématiquement, dans les mêmes conditions et selon les mêmes techniques, les produits de réaction obtenus à partir de mélanges pour lesquels x (nombre de moles Ge_3N_4 pour 100) variait de 9 à 80. $MgGeN_2$ est le seul nitrure ternaire qui, dans ces conditions,

intervient dans le système Mg_3N_2-Ge_3N_4. Il ne semble pas présenter d'écarts notables à la stœchiométrie.

$MgGeN_2$ se présente sous la forme d'une poudre grise stable en présence d'eau ou de solutions alcalines diluées; $MgGeN_2$ est attaqué par les acides même dilués et libère $GeCl_4$ par dissolution dans HCl concentré. La soude fondue l'attaque immédiatement avec libération d'ammoniac. $MgGeN_2$ est caractérisé par le spectre Debye-Scherrer suivant :

d (compteur).	*d* (photog.).	*h*, *k*, *l*.	*d* (calculé).	$\frac{I}{I_0}$.
4,246	4,21	1 1 0	4,246	37
4,080	4,05	0 1 1	4,085	47
3,270	3,26	1 1 1	3,280	12
2,832	2,83	1 2 0	2,850	50
2,747	2,74	2 0 0	2,752	34
2,582	2,58	0 0 2	2,586	65
2,485	2,48	1 2 1	2,496	100
2,424	2,42	2 0 1	2,429	40
2,279	2,27	2 1 1	2,282	7
2,204	2,20	1 1 2	2,208	10
1,908	1,90	1 2 2	1,915	23
–	–	1 3 1	1,913	–
1,880	1,88	2 0 2	1,884	15
1,809	1,81	2 1 2	1,813	4
1,665	1,66	3 1 1	1,673	10
–	–	0 1 3	1,669	–
–	–	0 4 0	1,663	–
1,653	1,65	2 3 1	1,64	16
1,598	1,60	1 3 2	1,611	31
–	–	3 2 0	1,607	–
–	–	1 1 3	1,597	–

Ce spectre, analogue à ceux que donnent les nitrures $BeSiN_2$ (7) et $MgSiN_2$ (5), est indexable dans le système orthorhombique et correspond alors aux paramètres suivants : $a = 5{,}504$ Å, $b = 6{,}660$ Å, $c = 5{,}172$ Å. Le groupe d'espace serait C_{2v}^{9}.

La stabilité thermique de $MgGeN_2$ dépend essentiellement de l'atmosphère dans lequel il est placé. Nous l'avons étudiée par thermogravimétrie et analyse radiocristallographique.

Sous argon, avec une vitesse de chauffage de 150°C/h, la décomposition intervient dès 750°C. Elle conduit au germaniure de magnésium


(5) $2\,MgGeN_2 \rightarrow Mg_2Ge + Ge + 2\,N_2.$

Vers 950°C, le germaniure est à son tour dissocié en ses éléments.

Lors de la pyrolyse sous azote (150°C/h), la décomposition intervient aussi à 750°C. Il y a d'abord formation de Mg_2Ge qui se nitrure ensuite pour donner du nitrure de magnésium et du germanium métallique. Le bilan de la réaction est


(6) $3\,MgGeN_2 \rightarrow Mg_3N_2 + 3\,Ge + 2\,N_2.$

Sous ammoniac le seuil de décomposition est fonction du débit gazeux. On obtient facilement du nitrure de magnésium et du germanium.

L'oxydation de $MgGeN_2$ suivie à la thermobalance avec une vitesse de chauffage de 150°C/h débute à 575°C. Elle est totale à 950°C; le terme final en est le métagermanate de magnésium. Au cours de cette oxydation, à 740°C, la courbe s'infléchit et manifeste une perte de poids probablement due à un départ d'azote.

A 770°C au contraire, un gain de poids pratiquement immédiat mène au produit d'oxydation final. La seconde partie de cette réaction est très violente comme le prouve la brutale élévation de température (de l'ordre de 50°C) au sein de la masse réactionnelle et une volatilisation appréciable du produit en réaction.

Il est difficile au cours de la préparation de $MgGeN_2$ d'éviter la formation de magnésie. La présence de celle-ci dans le produit de départ, ne modifie en rien le processus d'oxydation, tout au plus remarque-t-on la présence, en fin de manipulation, d'une petite quantité de Mg_2GeO_4 résultant de la combinaison de MgO et $MgGeO_3$.

(1) R. S. Bradley, D. C. Munro et H. Whitfield, *J. inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1803.

(2) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 106; *Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit. Ceram. Research Assoc. Stoke on Trent.*, 1959, p. 136.

(3) H. Franck et V. Louis, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 128; Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103.

(4) J. Gaude et J. Lang, Communication *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2444.

(5) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005.

(6) J. Guyader et J. Lang, Communication *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2147; J. Guyader, *Thèse 3e Cycle*, Rennes, 1967.

(7) P. Eckerlin, Communication privée.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de la forme ilménite de l'oxyde mixte d'étain et de magnésium.* Note de Mmes **Claude Lévy-Clément**, **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Yves Billiet** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'étude des oxydes et hydroxydes mixtes que peut former l'étain IV avec les éléments divalents tels que le magnésium, le calcium, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb, nous avons pu, grâce à une méthode de préparation par « précipitation contrôlée en phase homogène », améliorer la précipitation d'hydroxydes mixtes déjà connus, ou en préparer de nouveaux [(1), (2)]. Les composés ainsi obtenus sont parfaitement définis, bien cristallisés et l'examen de leur diagramme de diffraction par les rayons X ne révèle qu'une seule phase, aux raies fines et intenses. L'étude des spectres d'absorption infrarouge de certains de ces hydroxystannates réalisée par Mme Thérèse Dupuis (3) a permis de mettre en évidence « une configuration octaédrique déformée par de fortes liaisons correspondant à des ponts d'hydrogène ».

Par décomposition de ces hydroxydes mixtes soit à l'air, soit sous pression de vapeur d'eau, soit sous vide, se forment des phases métastables dont la préparation par diffusion à l'état solide s'avère impossible car la réactivité de SnO_2 est faible jusqu'à des températures relativement élevées. C'est ainsi que par décomposition de l'oxyde mixte d'étain et de cadmium $CdSn(OH)_6$, nous avons pu mettre en évidence la forme ilménite de l'oxyde mixte $CdSnO_3$, forme qui n'est stable qu'entre 600 et 950°C [(4), (5)].

Dans certaines conditions que nous détaillerons dans une publication plus longue, la décomposition de l'hydroxyde mixte d'étain et de magnésium permet d'obtenir la forme ilménite de l'oxyde mixte $MgSnO_3$, forme dont l'existence a été entrevue (6). L'évolution thermique de l'hydroxyde $MgSn(OH)_6$ suivie par analyse thermique différentielle montre, après le pic endothermique caractéristique de la déshydratation à 250°C environ, un pic exothermique de cristallisation de l'ilménite à 750°C environ; passé ce pic, le produit présente en effet un système de raies fines parfaitement défini. L'étude cristallographique de cette phase a permis d'établir qu'elle est isotype de l'ilménite $FeTiO_3$, de groupe d'espace $R\bar{3}$, les paramètres sont :

en maille trigonale :

$$a = 5,250\ \text{Å} \pm 0,003\ \text{Å}, \qquad c = 14,09\ \text{Å} \pm 0,01\ \text{Å};$$

en maille rhomboédrique :

$$a = 5,589 \text{ Å}, \qquad \alpha = 56^\circ 01'.$$

Cette phase est la deuxième ilménite d'étain connue; alors que le stannate de cadmium $CdSnO_3$ présente le dimorphisme ilménite-perowskite, la forme perowskite du métastannate de magnésium n'existe pas. L'ilménite $MgSnO_3$ métastable se décomposerait dès 850°C en spinelle Mg_2SnO_4 et en oxyde stannique SnO_2.

(1) STRUNZ et CONTAG, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
(2) I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.
(3) T. DUPUIS, C. DUVAL, et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3080.
(4) I. MORGENSTERN-BADARAU, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 692.
(5) I. MORGENSTERN-BADARAU, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3036.
(6) L. W. COUGHANOUR, R. S. ROTH, S. MAZULLO et F. I. SENETT, *J. Res. N. B. S.*, 54, 1955, p. 149.

(*Laboratoire de Chimie minérale*, Bâtiment n° 465, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation par l'air du calcium massif.* Note de M. Roland Streiff, présentée par M. Georges Chaudron.

Il a été mis en évidence qu'au cours de la réaction du calcium avec l'air, il se forme à la surface du métal une couche protectrice d'oxynitrure. Celui-ci a la structure de l'oxyde normal avec un paramètre cristallin plus grand. Il est du type solution solide de nitrure dans l'oxyde. La formation de cette phase mixte du type oxynitrure permet d'expliquer la cinétique d'oxydation du calcium par l'air.

Bien qu'il soit naturel d'envisager dans l'étude de l'oxydation d'un métal sa réaction avec l'air, celle-ci n'a jamais été abordée pour le calcium. Il est bien évident que l'oxydation, la nitruration, ainsi que l'oxydation du nitrure étant simultanément possible, l'azote ne peut plus être considéré simplement comme diluant de l'oxygène.

L'étude de l'oxydation par l'oxygène du calcium nous ayant montré l'influence très importante du traitement de la surface métallique sur la cinétique de la réaction, nous avons repris ici le même mode de préparation des échantillons. Ceux-ci subissent avant réaction avec l'air un polissage mécanique suivi d'un traitement thermique sous vide avec sublimation de métal, traitement dont le but est de détruire le film de préoxydation pouvant exister à la surface du métal [1].

Les isothermes de gain de masse montrent que la réaction suit une loi cinétique parabolique à constante additive (*fig.* 1). Ceci traduit l'édification d'une couche protectrice à la surface du métal. Aux températures élevées (à partir de 675°C), cette couche protectrice se fissure assez rapidement entraînant une augmentation de la vitesse de la réaction.

Les constantes de vitesse s'accordent bien avec une relation d'Arrhénius et permettent de déterminer une énergie d'activation de la réaction égale à 47 kcal/mole.

Les échantillons après oxydation sont recouverts de deux couches régulières : l'une sombre compacte et adhérente au métal, l'autre blanche et friable plus mince, du côté gaz. La couche interne s'hydrolyse avec dégagement d'ammoniac. Ceci nous a permis de doser la quantité d'azote fixé, les isothermes ne donnant que le gain de masse total (azote + oxygène).

Ceci suggère que, au cours de l'oxydation du calcium par l'air, il se forme sur le métal une couche de nitrure qui s'oxyde à l'interface externe. Ce mécanisme qui semble le plus naturel a d'ailleurs été proposé par d'autres auteurs pour expliquer l'oxydation par l'air du magnésium [2].

Malheureusement, il est en contradiction avec nos observations relatives à la cinétique de la réaction.

En effet s'il en était ainsi, nous serions en présence d'un régime pseudolinéaire de transformation, au cours de sa croissance, d'une couche protectrice de nitrure en une couche poreuse d'oxyde. Dans ce cas, l'allure des courbes cinétiques dépend, comme l'a montré Haycock [3], des valeurs relatives des constantes de vitesses, k_p de croissance de la couche interne, et k_l de transformation en couche poreuse. Des essais d'oxydation du nitrure de calcium nous ont montré que la vitesse de celle-ci est grande [4]. La couche interne de nitrure devrait donc s'oxyder très rapidement, et les isothermes d'oxydation devraient, après un court début d'allure parabolique, tendre vers un régime linéaire rapide. Il n'en est pas ainsi, la couche interne gardant une épaisseur plus grande que la couche externe, et les courbes cinétiques gardant tout au long de la réaction une allure parabolique.

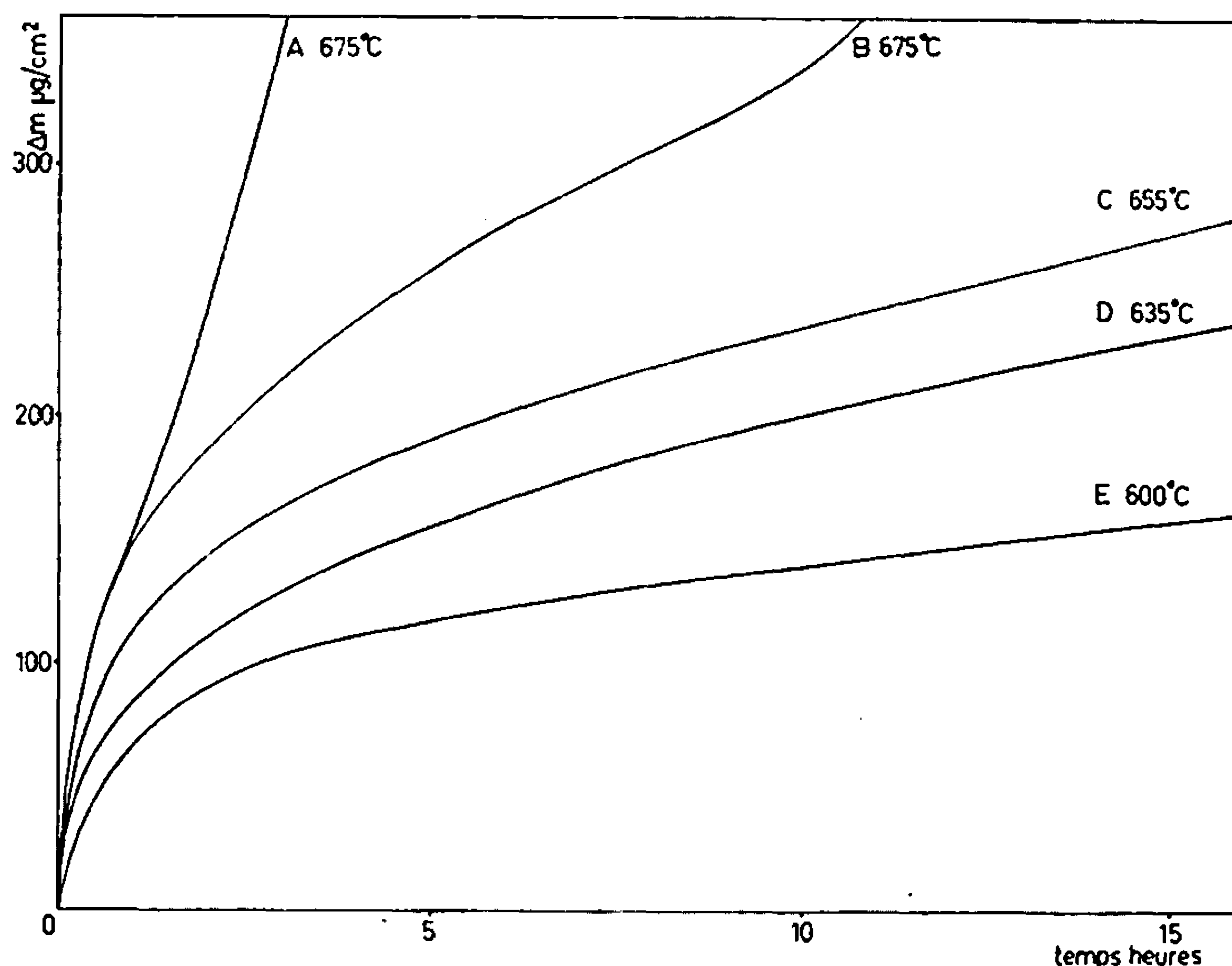


Fig. 1.

Le très bon accord entre les courbes expérimentales et une loi parabolique, comme le montre la représentation des carrés des gains de masse en fonction du temps (*fig.* 2), permet même de considérer la réaction externe comme une réaction secondaire ne perturbant que faiblement la loi cinétique de croissance de la couche compacte.

De plus, si le modèle pseudolinéaire était représentatif du phénomène, la vitesse d'oxydation de la couche protectrice de nitrure en une couche d'oxyde poreuse devrait être fonction de la pression partielle d'oxygène. Or l'oxydation par des mélanges oxygène-azote à concentrations respectives variables, montre que l'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de la réaction est au contraire quasi inexistante (*fig.* 3).

Ceci nous a donc amené à penser que la couche protectrice formée à la surface du calcium par oxydation par l'air est une phase mixte du type oxynitrure Ca—O—N.

L'étude radiocristallographique de cette couche nous a permis de déterminer la structure de cet oxynitrure. Son réseau cristallin est celui de l'oxyde normal, avec une légère augmentation du paramètre : celui-ci passe de 4,80 Å pour CaO à 4,82 Å pour l'oxynitrure.

Sa composition est plus difficile à déterminer car il est malaisé de l'isoler sans entraîner un peu de métal ou des traces d'oxyde. Nous avons

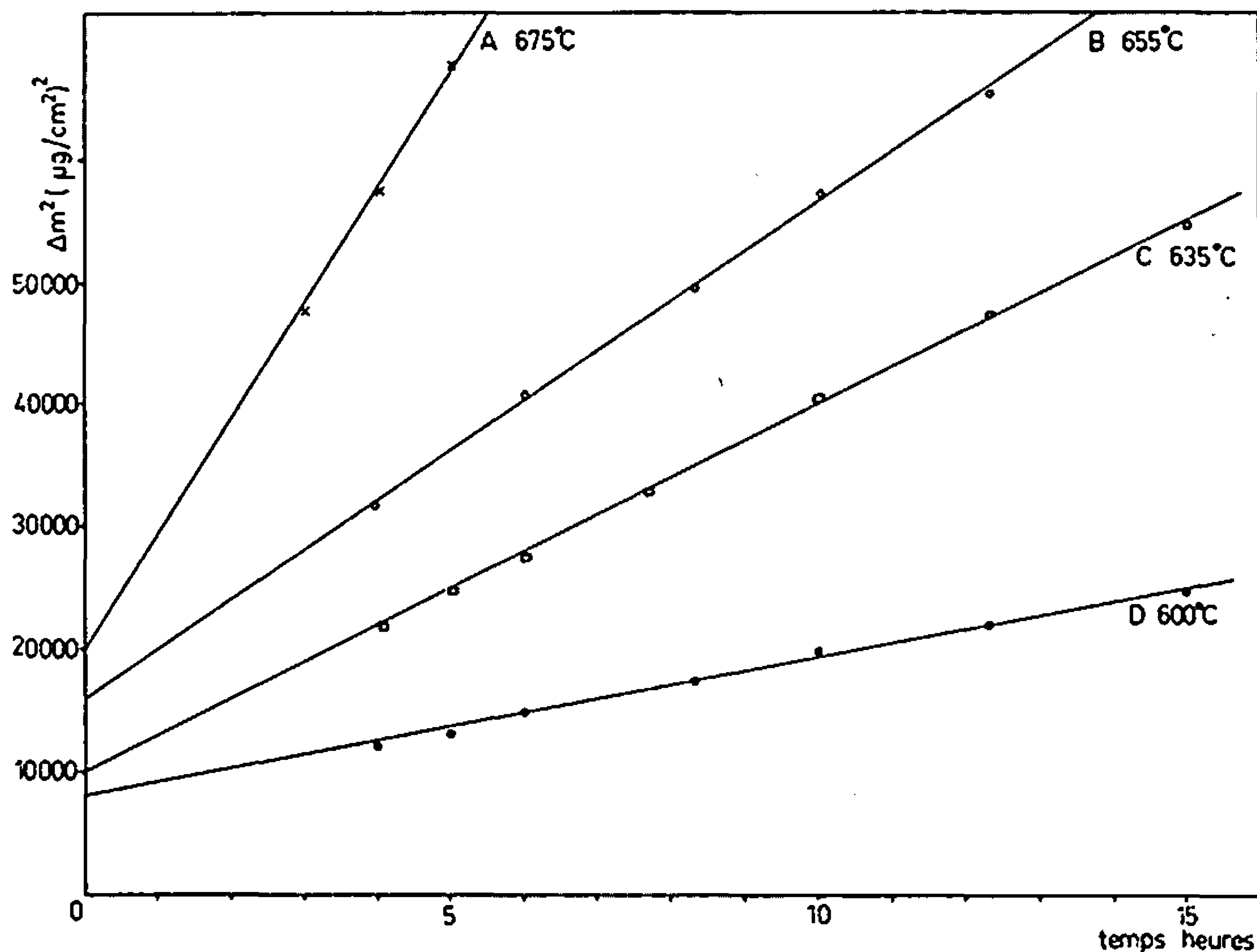


Fig. 2.

néanmoins évalué, en dosant l'ammoniac dégagé par hydrolyse, la quantité d'azote fixé, par rapport à la prise de masse totale. Nous avons ainsi pu estimer à 8 à 10 % le nombre de moles de nitrure par rapport au nombre d'atomes de calcium dans l'oxynitrure, soit un rapport azote/oxygène voisin de 0,23.

Ces conclusions ont été confirmées par la publication au cours de notre étude, d'un travail de Richardson (5), relatif à la mise en évidence d'un oxynitrure de calcium par réaction entre l'oxyde et le nitrure. Nos observations sont très voisines des siennes puisqu'il attribue à l'oxynitrure une structure identique, c'est-à-dire une solution solide de nitrure dans l'oxyde avec une déformation du réseau cristallin de celui-ci de 4,81 à 4,84 Å pour une teneur de 7 % de moles de nitrure.

Cette couche protectrice d'oxynitrure croît par diffusion cationique, ce qui explique l'absence d'influence de la composition des mélanges oxy-

dants sur la vitesse de la réaction. D'autre part, la nature de cette couche justifie la valeur de l'énergie d'activation de croissance diffusionnelle trouvée égale à 47 kcal/mole, et intermédiaire entre celles de croissance de l'oxyde et du nitrure, respectivement égales à 36,5 et 155 kcal/mole ([4]).

La mise en évidence de la formation de cette couche d'oxynitrure a donc ainsi permis d'expliquer la cinétique de la réaction du calcium avec l'air. Il semble que nous sommes là en présence d'un phénomène assez général pouvant être étudié à l'oxydation par l'air de tous les métaux

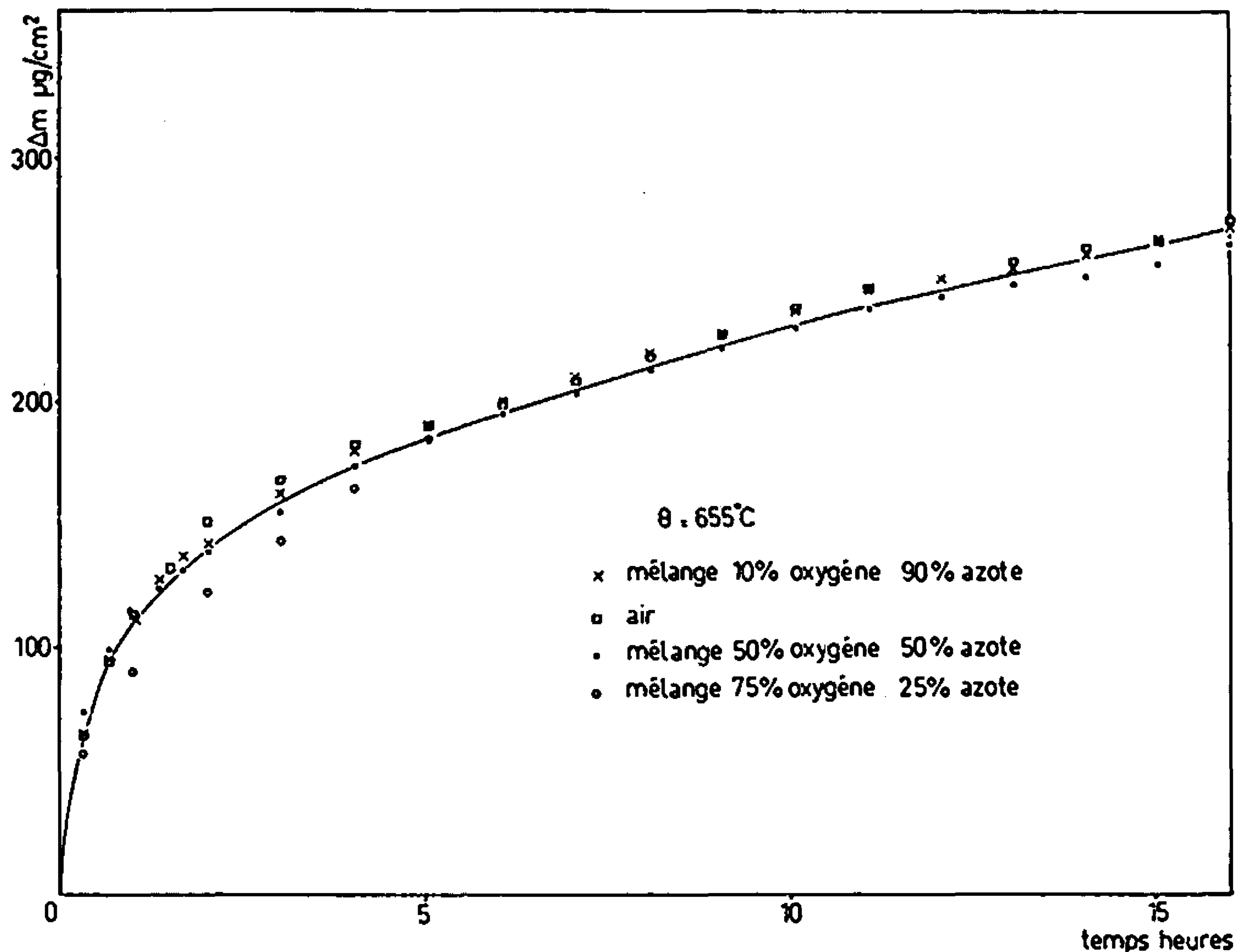


Fig. 3.

susceptibles de s'oxyder et de se nitrurer dans le même domaine de température. Ainsi, Gilles a observé récemment, au cours de la réaction du zirconium avec de l'azote renfermant des traces d'eau, une phase correspondante à un oxynitrure de zirconium de structure voisine de celle de la zircone cubique ([6]).

([1]) J. Aubry et R. Streiff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 833.
([2]) P. Belin et J. Ferran, *Comptes rendus*, 252, 1960, p. 2180.
([3]) E. N. Haycock, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 107.
([4]) R. Streiff, *Thèse*, Nancy, 1967.
([5]) J. M. Bevan, F. J. Lincoln et F. K. Richardson, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 725.
([6]) J.-C. Gilles, *Thèse*, Paris, 1965.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S., n° 26, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

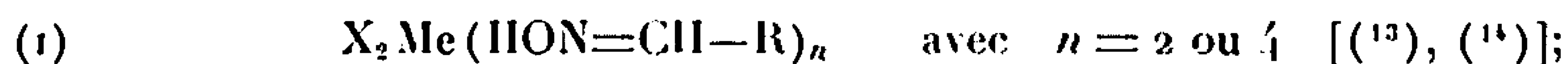
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques complexes métalliques de l'oxime du formyl-2 thiophène.* Note (*) de MM. **Claude Caullet**, **Bernard Delbos** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse élémentaire et les spectres d'absorption infrarouge de complexes de l'oxime du formyl-2 thiophène montrent l'existence de trois types de complexes solides contenant 1, 2 ou 4 molécules de complexant pour un ion métallique.

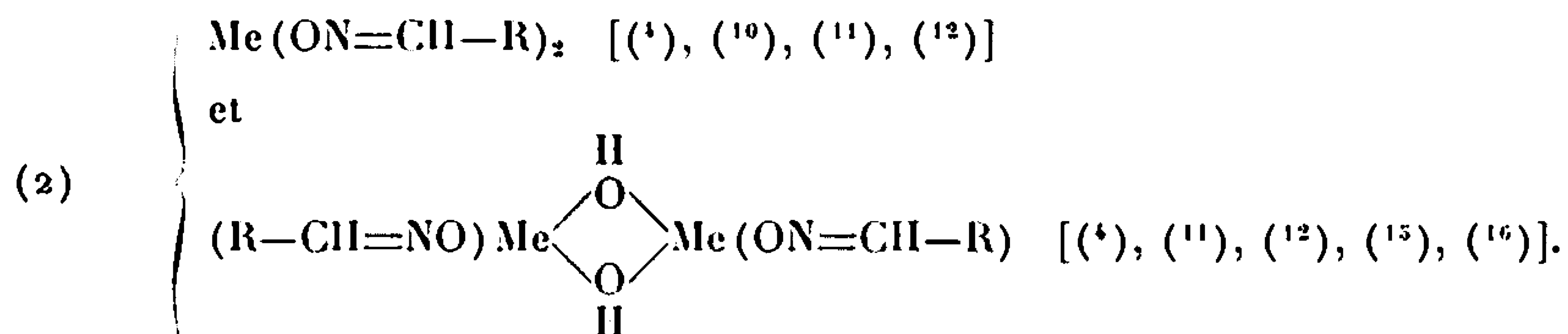
La seule étude intéressant les complexes de l'oxime du formyl-2 thiophène se rapporte au dosage gravimétrique du palladium (1).

D'autres oximes possédant un atome donneur d'électrons en α du carbone fonctionnel ont fait l'objet d'études nombreuses [(1) à (16)].

Les différents résultats publiés laissent prévoir la possibilité d'existence de trois types de complexes, 4/1, 2/1, 1/1 suivant les conditions de préparation et la coordinance du métal considéré, pouvant répondre aux formules générales suivantes :



(1) $X_2Me(HON{=}CH{-}R)_n$ avec $n = 2$ ou 4 [(13), (14)];



(2) $Me(ON{=}CH{-}R)_2$ [(4), (10), (11), (12)] et $(R{-}CH{=}NO)Me(OH)_2Me(ON{=}CH{-}R)$ [(4), (11), (12), (15), (16)].

1. Préparation de complexes de l'oxime du formyl-2 thiophène en milieu sensiblement anhydre (*méthanol ou éthanol*). — Le mélange des solutions alcooliques de sel métallique ($\sim$ 0,1 M) et d'oxime ($\sim$ 1 M) provoque la précipitation de complexes dont les analyses élémentaires correspondent aux formules suivantes :

$Cl_2Ni(HON{=}CH{-}Th)_4$ (Th représente le noyau thiophène); solide bleu pâle.

$Br_2Ni(HON{=}CH{-}Th)_4$; solide bleu pâle.

$Cl_2Co(HON{=}CH{-}Th)_4$; solide orangé.

$Br_2Co(HON{=}CH{-}Th)_4$; solide orangé.

$Cl_2Cu(HON{=}CH{-}Th)_2$; solide marron.

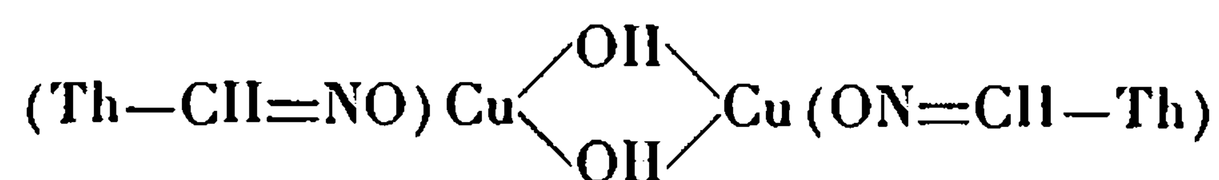
$Br_2Cu(HON{=}CH{-}Th)_2$; solide violet.

$Cl_2Pd(HON{=}CH{-}Th)_2$; solide jaune.

2. Préparation du complexe de l'oxime du formyl-2 thiophène avec le cuivre en milieu aqueux. — Lorsqu'on mélange une solution aqueuse de $CuCl_2$ et une solution alcoolique de l'oxime du formyl-2 thiophène, une addition de soude provoque la formation d'un précipité vert de complexe dont l'analyse élémentaire correspond à $[(ON{=}CH{-}Th)Cu(OH)]_p$.

Analyse : $[C_5H_5CuNO_2S]_n$, calculé %, C 29,05; H 2,42; Cu 30,75; N 6,77; trouvé %, C 29,0; H 2,5; Cu 31,0; N 6,5.

Avec $p = 2$, nous pouvons envisager la structure



qui est en harmonie avec les résultats obtenus au cours de l'étude d'autres complexes [(4), (11), (12), (14), (15)] et sera confirmé par spectrophotométrie infrarouge.

3. Étude des spectres d'absorption infrarouge des différents complexes. — Nous avons comparé les fréquences d'absorption observées pour l'oxime du formyl-2 thiophène (en pastille KBr et en solution dans CS_2), et les complexes 4/1, 2/1, 1/1. En dehors des bandes du noyau thiophène substitué en α [(17), (18)], nous observons un certain nombre d'absorptions nous permettant de préciser les formules des différents complexes :

1° *Vibrations* C—H *de la fonction oxime.* — La vibration de valence ν(CH) est observée à 3 030 cm^{-1} dans les spectres de l'oxime et des complexes 4/1 et 2/1; cette fréquence est abaissée à 2 994 cm^{-1} dans le complexe 1/1, montrant pour ce dernier un alourdissement du massif rattaché au carbone du C—H.

Les vibrations de déformation plane et gauche [δ(CH) et γ(CH)] sont observées respectivement à 1210 et 834 cm^{-1} dans tous les cas.

2° *Vibrations* O—H. — L'oxime solide montre un massif large centré à 3150 cm^{-1} qui se dédouble en solution dans CS_2 en deux bandes, ν(OH) associé à 3 250 cm^{-1} (bande large) et ν(OH) libre à 3 600 cm^{-1} (bande fine dont l'intensité augmente avec la dilution). Ces résultats nous amènent à penser d'après Palm et Werbin (19) que l'oxime du formyl-2 thiophène que nous utilisons (F 148°C, Koffler) est l'isomère anti. Ceci est confirmé par Hartough (20), la forme syn étant liquide. Les spectres des complexes 4/1 et 2/1 présentent des bandes larges (OH associés) situées entre 3175 et 3 254 cm^{-1}.

Le spectre du complexe 1/1 met en évidence une bande à 3 427 cm^{-1} attribuable d'après Nakamoto (19) aux ponts OH dans les complexes « hydroxo ».

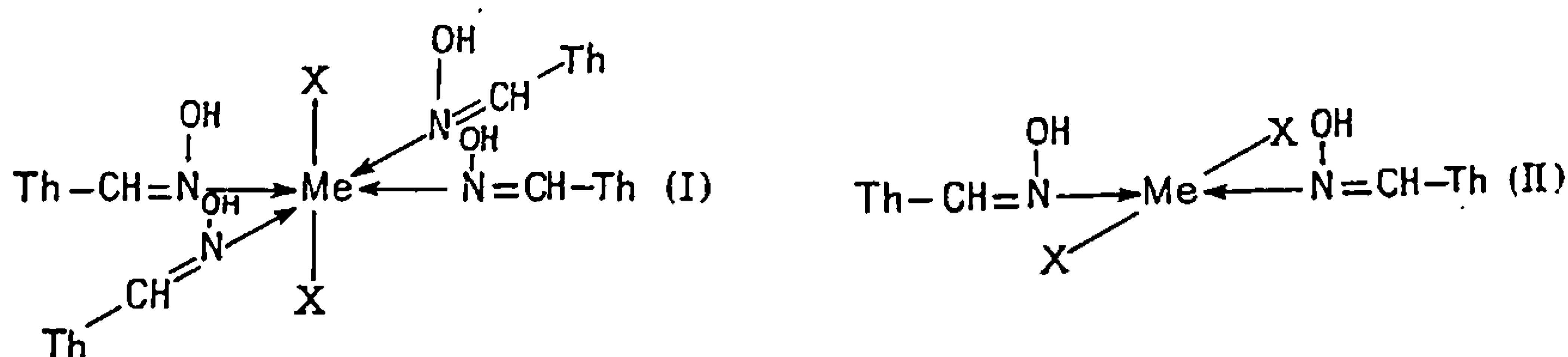
Les vibrations de déformation δ(OH) associé et γ(OH) associé observées respectivement à 1499-1504 cm^{-1} et 797-806 cm^{-1} concordent avec les résultats de plusieurs auteurs [(13), (21), (25), (26)]. Elles sont très intenses dans les spectres des complexes 4/1 et 2/1 et disparaissent dans celui du complexe 1/1 où ne subsiste à 1493 cm^{-1} que la vibration V_{14} du noyau thiophène. Notons en outre que la bande ν(OH) associé observée à 799-801 cm^{-1} dans le spectre de l'oxime solide disparaît en solution dans CS_2.

3° *Vibrations* C=N. — La fréquence de la bande ν(C=N) observée entre 1626 et 1642 cm^{-1} dans le spectre de l'oxime et des complexes 4/1 et 2/1 [(13), (19), (21) à (29)] s'abaisse à 1567 cm^{-1} dans celui du complexe 1/1, phénomène qui confirme l'ionisation du groupement N—OH [(23), (26) à (28)] dans ce composé.

4° *Vibrations* =N—OH. — A une bande dont la fréquence varie très peu (1302 à 1312 cm^{-1}) [(23), (26), (29)] s'ajoute une absorption entre 927 et 971 cm^{-1} [(13), (21), (23) à (26), (29)] qui serait due à une modification de ν(N—O) par association HON...H (21). Cette dernière bande est déplacée jusqu'à 1020 cm^{-1} dans le complexe 1/1 comme dans les oximates alcalins (26), ce qui confirme également la dissociation du groupement =N—OH dans le complexe 1/1.

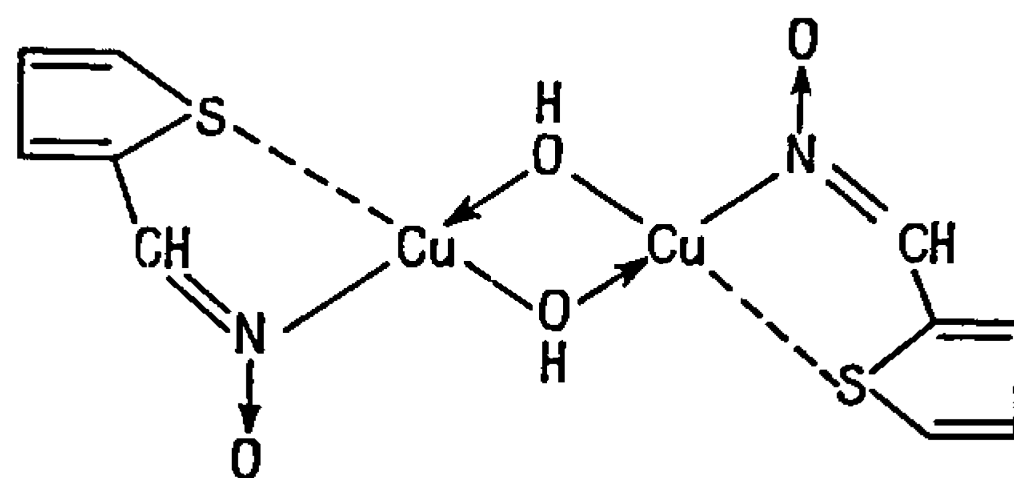
En conclusion, nous proposons pour les différents types de complexes les structures suivantes, qui sont compatibles avec les résultats précédents :

Complexes 4/1 (I) et 2/1 (II) :



Les atomes d'hydrogène des groupements OH participant à des ponts d'hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

Complexes 1/1 :



formé après dissociation du groupement OH de l'oxime et comportant deux ponts « hydroxo ». La participation des atomes de soufre, déjà envisagée pour d'autres complexes [(4), p. 381], nous semble probable.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) S. G. Tandon et Bhattacharya, *Analytical Chemistry*, 32, n° 2, février 1960, p. 194.

(2) Ch. V. Banks, *The Chemistry of the vic-dioximes : record of Chemical Progress*, 25, 1964, p. 85 à 104 (216 références).

(3) Martell et Calvin, *Chemistry of the Metal chelate compounds*, Prentice Hall Inc., 5e édition, 1962.

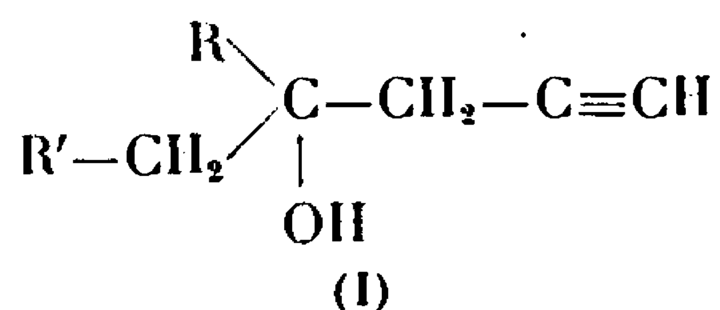
(4) Chaberek et Martell, *Organic sequestering agents*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1959.

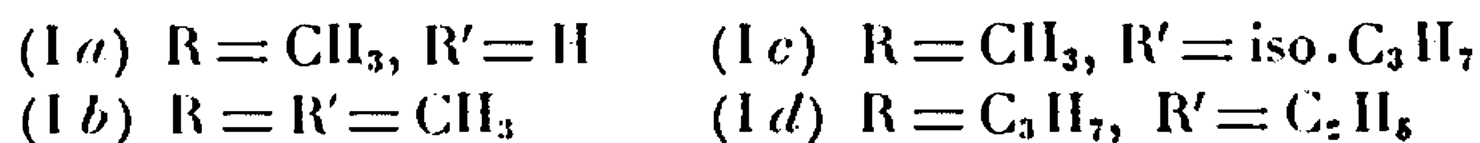
([5]) KRAUSE et D. M. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4830.
([6]) CH. LIU et CHIN FAN LIU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4169.
([7]) R. A. KRAUSE, N. B. COLTHYS et D. H. BUSCH, *J. Phys. Chem.*, 55, 1961, p. 2216.
([8]) B. KIRSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1962, p. 1030.
([9]) G. I. M. MANANIA et D. H. IRVINE, *J. Chem. Soc.* (G. B.), 1962, p. 2745 et 2750.
([10]) J. FAUCHERRE et C. PETITFAUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1965, p. 347 à 359.
([11]) A. DOADRIO et M. ARROYO, *Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica*, Serie B, Quimica, 61, n° 13, 1965, p. 971.
([12]) A. DOADRIO et M. ARROYO, *Ibid.*, p. 985.
([13]) MAISAICHIRO MASUI et KEIKO HOTTA, *Chem. Pharm. Bull.*, 12, n° 5, 1964, p. 564-569.
([14]) W. HIEBER et F. LEUTERT, *Chem. Ber.*, 60 B, 1927, p. 2296.
([15]) A. A. GRUIBERG, *The Chemistry of complex compounds*, Pergamon Press, 1962.
([16]) NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1963.
([17]) C. CAULLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1599.
([18]) J. ARSÈNE, Mémoire du C. N. A. M., Centre de Rouen, 1965.
([19]) PALM et WERBIN, *Canad. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1004.
([20]) HOWARD D. HARTOUGH, *Thiophene and its derivatives*, Interscience Publishers, 1952, p. 313.
([21]) H. SAITÔ, K. NUKADA et M. OHNO, *Tetrahedron Letters*, 31, 1964, p. 2124.
([22]) G. DUYCKAERTS, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1952, p. 196-206.
([23]) R. A. KRAUSE, N. B. COLTHUP et D. H. BUSCH, *J. Phys. Chem.*, V. M. 65, décembre 1961, p. 2216.
([24]) J. NAVECH, F. MATHIS et Mme R. MATHIS-NOËL, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 1913.
([25]) R. RIPAN, C. VARHELYI et B. BÖHM, *Studia*, Univ. Babes Bolyai, ser. Chem., 1965, p. 87.
([26]) R. BLINC et D. HADŽI, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4536-4540.
([27]) J. BELLAMY, *The Infra-red spectra of complex molecules*, Wiley, New York, p. 268-271.
([28]) D. HADŽI, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2725.
([29]) A. PALM et H. WERBIN, *Canad. J. Chem.*, 32, 1954, p. 858.

(Laboratoire de Chimie analytique
de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

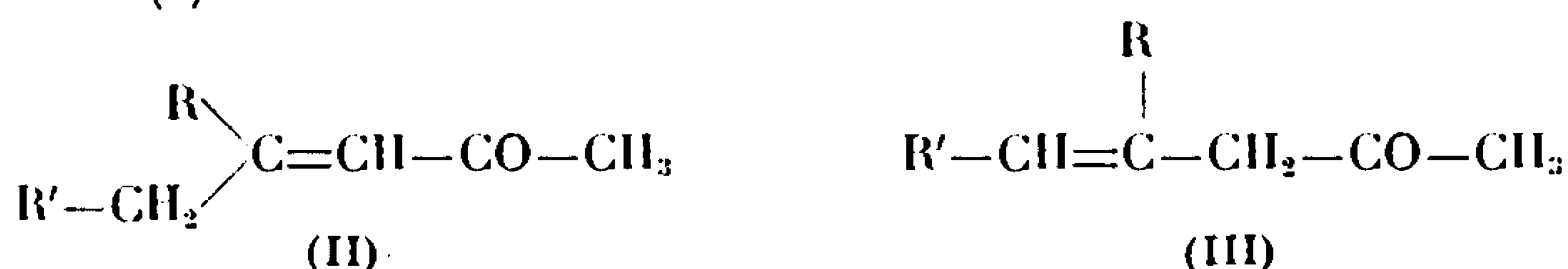
CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse par échange d'ions : hydratation de composés propargyliques.* Note (*) de MM. **Dominique Plouin** et **René Glénat**, transmise par M. Georges Champetier.

En milieu acide — acide formique, échangeur de cations sulfonés — les propargylcarbinols :





subissent une isomérisation qui conduit à des cétones α, β (II) ou β, γ (III) non saturées ([1]) :



Ce comportement peut être rapproché de celui des alcools α-acétyléniques substitués qui fournissent — transposition de « Meyer-Schuster » — des cétones, α β-éthyléniques.

Il est généralement admis que les transpositions anionotropiques d'alcools α-acétyléniques $>C(OH)C\equiv C-$ analogues à celles de Meyer-Schuster s'effectuent suivant un processus déshydratation-hydratation, la première étape conduisant à des énynes.

Afin de vérifier si ce mécanisme pouvait s'appliquer également aux propargylcarbinols dont nous nous occupions nous avons été conduits à réaliser l'hydratation soit d'énynes :



soit de propargylcarbinols (I). Les résultats obtenus constituent l'objet du présent Mémoire.

Dans l'un et l'autre cas nous avons choisi comme catalyseur d'hydratation un échangeur de cations fort (polystyrène sulfoné-divinylbenzène) sous forme « mercurique ». Un tel catalyseur avait été précédemment mis

en œuvre avec succès, au cours de travaux similaires relatifs à des alcools tertiaires α-acétyléniques vrais $R-C(OH)(R')-C\equiv CH$, effectués antérieurement par l'un de nous (²).

Pour le présent travail, l'allasion C.S que nous avons employé est une résine qui se présente commercialement sous forme sodée. Le traitement préalable suivant est donc nécessaire pour obtenir la forme mercurique :

Mode opératoire. — On réalise cette transformation par percolation, à travers 60 g de résine, d'une solution contenant 20 g de $HgSO_4$ et 55 ml de H_2SO_4 pour 1 l d'eau. La résine ainsi obtenue est ensuite lavée et séchée à l'air puis au dessiccateur.

1. HYDRATATION DES ÉNYNES. — Les énynes ont été obtenus (¹) à partir des alcools (I) traités par $POCl_3$ (³) selon les réactions suivantes :

$$(I) \xrightarrow{POCl_3} \begin{cases} \begin{matrix} R \\ R'-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C=CH-C\equiv CH \quad (IV) \\ R'-CH=C(R)-CH_2-C\equiv CH \ (V) \leftrightarrow R'-CH=C(R)-CH=C=CH_2 \ (Va) \end{cases}$$

Ce sont en fait des mélanges d'isomères [(IV), (V)] qui ont été soumis à l'hydratation. La séparation délicate de tels composés volatils et instables, ne nous paraissait en l'occurrence pas nécessaire.

Les énynes ont fourni, par hydratation dans les conditions décrites, un mélange de cétones isomères (II) et (III) :

$$(IV) \xrightarrow{H_2O} (II)$$

$$\left.\begin{matrix}(V)\\(Va)\end{matrix}\right\} \xrightarrow{H_2O} (III)$$

Il paraît en outre intéressant de préciser que ce mélange de cétones isomères s'est avéré identique à celui que, par ailleurs, (¹), nous avons obtenu par transposition des alcools (I) en milieu acide ou en présence d'échangeurs de cations.

Partie expérimentale. — 1/5 de mole du mélange d'énynes isomères est agité dans un ballon avec 12 g de résine mercurique, 10 ml d'eau et 120 ml de méthanol. On porte au reflux, qui est ensuite prolongé une demi-heure après réaction négative du mélange réactionnel au nitrate d'argent ammoniacal.

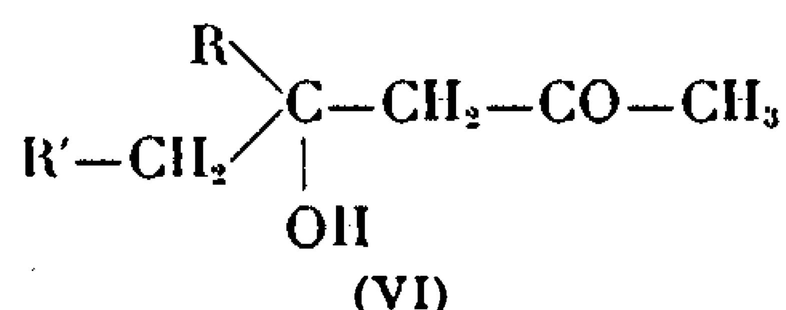
Après filtration de la résine, lavages au benzène, séchage sur Na_2SO_4 et élimination des solvants, on isole le mélange cétonique. La résine récupérée peut être utilisée à nouveau.

Enynes provenant des alcools (I).	Rendement de l'hydratation.	Pourcentage en cétones α, β (II).	β, γ (III).	Constantes de l'isomère (II). É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	DNPH (F°C).	Lit.
(I *a*).........	75	100	–	126/760	1,4462	201	(4)
(I *b*).........	80	85	15	31/6	1,4489	153	(5)
(I *c*).........	78	85	15	92/50	1,4506	92	(6)
(I *d*).........	91	55	45	56/10	1,4503	62	(1)

Les pourcentages d'isomères cétoniques α, β (II) et β, γ (III) obtenus ont été évalués avec une approximation de l'ordre de 5 % par comparaison des résultats obtenus par chromatographie gazeuse à des mesures gravimétriques effectuées sur les DNPH (dinitro-2-4-phénylhydrazones) des produits de coupure permanganique des cétones en milieu acide.

Il n'est pas sans intérêt de mentionner ici que dans notre laboratoire, des énynes conjugués R—CH=C (R')—C≡CH ont également été hydratés en cétones non saturées par le procédé décrit (7).

2. Hydratation des alcools (I). — Utilisant le mode opératoire précédent à partir de 1/5 mole d'alcool (I), on obtient des β-cétols :



(VI)

Les rendements parfois faibles peuvent être expliqués par la grande facilité de déshydratation de ces composés, même au cours de la distillation. Lors de la synthèse du méthyl-4 pentanol-4 one-2 (VI *a*) par exemple, nous avons isolé 80 % d'oxyde de mésityle (II *a*) pour 20 % de cétol.

Cétols VI (hydratation des alcools I *a, b, c, d*).	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	DNPH (F°C).
(VI *a*)...............	20	76/29 (*a*)	1,4212	173
(VI *b*)...............	50	67/10 (*b*)	1,4355	123
(VI *c*)...............	60	87/10	1,4388	106 (*c*)
(VI *d*)...............	95	90/5	1,4421	95 (*d*)

(*a*) Lit. (8) : $É_9$ 67°; n_D^{20} 1,4213.
(*b*) Lit. (9) : $É_{12}$ 72°; n_D^{23} 1,4351.
(*c*) Cétol. Analyse : $C_9H_{18}O_2$, calculé %, C 68,35; H 11,39; trouvé %, C 68,29; H 11,52.
(*d*) Nous avons également obtenu une semicarbazone F 119°. Analyse : $C_{11}H_{23}O_2N_3$, calculé %, C 57,64; H 10,05; N 18,34; trouvé %, C 57,90; H 10,10; N 18,64.

L'emploi des résines échangeuses d'ions, à la place des agents minéraux plus classiques, pour traiter les alcools envisagés dans ce mémoire, permet

donc de compléter les travaux antérieurs sur des composés similaires ([2]) et de confirmer l'intérêt de catalyseurs de ce type pour les réactions d'hydratation.

(*) Séance du 16 août 1967.

([1]) D. Plouin, R. Glénat et R. Heilmann, *Transposition de propargylcarbinols tertiaires*, *Ann. Chim.*, 2, 1967 (sous presse).
([2]) R. Heilmann et R. Glénat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2317.
([3]) A. I. Ryer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4247.
([4]) K. Dimroth, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 248.
([5]) M. Julia, *Ann. Chim.*, 5, n° 12, 1950, p. 595.
([6]) P. Arnaud et M. Montagné, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 998.
([7]) R. M. Genivet, Travaux non encore publiés. *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1965.
([8]) S. H. Mac-Allister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3210.
([9]) F. Nerdel, *J. Prakt. Chem.*, 3, n° 4, 1956, p. 153.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine universitaire,
Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Séparation de quelques α-glycols diastéréoisomères.* Note de MM. **Pierre Martinet** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie en phase vapeur a été utilisée à la séparation des diacétoxy et hydroxy-acétoxy dérivés d'α-glycols diéniques diastéréoisomères. Leur saponification conduit aux glycols correspondants.

Divers modes de séparation des α-glycols diastéréoisomères sont cités dans la littérature [(1), (2), (3)]; Felkin et Gault (4) ont, pour des alcools, utilisé la chromatographie en phase vapeur (C. P. V.). Les quelques couples d'α-glycols diéniques que nous avons soumis à cette méthode ont révélé que, pour les deux isomères, les temps de rétention étaient trop voisins pour permettre une séparation convenable. Par contre, comme nous l'avons précédemment montré dans le cas du divinylglycol (5), les diacétoxy dérivés sont séparables par C. P. V. et la saponification de ces derniers fournit les deux α-glycols diastéréoisomères purs. Nous avons donc pensé généraliser cette méthode aux autres α-glycols étudiés.

Ceci se fait sans difficulté pour les α-glycols bisecondaires dont les diacétates sont obtenus par action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique. Nous avons ainsi séparé par cette méthode les diastéréoisomères du diméthyl-2.5, hexadiène-1.5, diol-3.4 (I), de l'heptadiène-1.5, diol-3.4 *trans* (II), et du méthyl-2, heptadiène-1.5, diol-3.4 *trans* (III).

Le cas des α-glycols secondaires-tertiaires est un peu différent. D'abord l'acétylation doit être faite en milieu pyridinique pour éviter toute transposition. Lorsqu'on soumet ensuite le produit de la réaction à l'analyse chromatographique, au lieu des deux pics, résultant des diacétoxy dérivés, attendus, trois pics sont observés et les trois fractions correspondantes isolées. Leurs spectres infrarouges révèlent la présence des fonctions hydroxyle et carbonyle pour les deux premières, carbonyle seule pour la troisième. Les résultats des indices de saponification et des analyses élémentaires ainsi que l'interprétation des spectres de R. M. N. nous permettent de dire que les deux premières fractions sont respectivement les isomères thréo et érythro du monoacétoxy dérivé résultant de l'acétylation privilégiée de la fonction alcool secondaire. La troisième fraction est un mélange inséparable par C. P. V. des deux diacétoxy dérivés diastéréoisomères.

Seuls donc, les hydroxyacétates sont séparables par chromatographie en phase vapeur. Pour la réaction d'acétylation il est alors avantageux de se placer dans des conditions telles que leur formation soit maximale (1,3 mole d'anhydride acétique par mole de glycol). Leur saponification conduit aux glycols correspondants qui sont ainsi aisément séparés. Nous avons obtenu par cette méthode, à l'état pur, les deux diastéréo-

isomères du diméthyl-2.4, hexadiène-1.5, diol-3.4 (IV) et du méthyl-3, heptadiène-1.5, diol-3.4 *trans* (V). L'acétylation énergique avec un excès d'anhydride acétique permet, à partir des hydroxyacétates, de passer aux diacétates diastéréoisomères purs.

Avec les deux types de colonnes que nous avons utilisés (colonne de silicone élastomère « SE 30 » et « Carbowax 20 M » de 20 pieds), les temps de rétention observés, lorsqu'ils sont différents, sont inférieurs pour les isomères érythro (ou méso) dans le cas des diacétates bisecondaires alors que pour les hydroxyacétates, l'isomère thréo est obtenu le premier.

Les constantes physiques des composés cités sont groupées dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Diacétoxy-dérivés de	Isomères.	É ou F (°C).	Densité.	Indices de réfraction.
(I)	Méso	F 60–61	–	–
	Racémique	É$_{14}$ 109–110 / F 22–23	d_4^{20} 1,0129	n_D^{20} 1,4490
(II)	Érythro	É$_{14}$ 114–115	d_4^{21} 1,0262	n_D^{21} 1,4456
	Thréo	É$_{14}$ 114–115	d_4^{21} 1,0300	n_D^{21} 1,4461
(III)	Érythro	É$_{15}$ 117–119	d_4^{26} 1,0096	n_D^{26} 1,4452
	Thréo	É$_{15}$ 117–119	d_4^{25} 1,0116	n_D^{25} 1,4485
(IV)	Érythro	–	d_4^{23} 1,0445	n_D^{23} 1,4498
	Thréo	–	d_4^{25} 0,9975	n_D^{25} 1,4510
(V)	Érythro	–	d_4^{22} 0,9634	n_D^{22} 1,4519
	Thréo	–	d_4^{25} 0,9939	n_D^{25} 1,4505

Note : Nous ne donnons pas de points d'ébullition pour les composés issus de (IV) et (V). Ceux-ci, obtenus en faible quantité ont été purifiés par C. P. V.

TABLEAU II.

Hydroxy-acétoxy dérivés de	Isomères.	É ou F (°C.)	Densités.	Indices de réfraction.
(IV)	Érythro	É$_{14}$ 104–105	d_4^{21} 1,0034	n_D^{21} 1,4591
	Thréo	É$_{14}$ 104–105	d_4^{25} 0,9976	n_D^{25} 1,4545
(V)	Érythro	É$_{14}$ 109–110	$d_4^{21,5}$ 0,9964	n_D^{21} 1,4613
	Thréo	É$_{14}$ 109–110	d_4^{23} 0,9925	n_D^{23} 1,4585

TABLEAU III.

Glycols.	Isomères.	É ou F (°C).	Densités.	Indices de réfraction.	Références.
(I)	Méso	F 43,5–44	–	–	(6)–(7)
	Racémique	F 38 –38,5	–	–	(6)–(7)
(III)	Érythro	É$_{14,5}$ 114–115	d_4^{26} 0,9968	n_D^{26} 1,4763	–
	Thréo	É$_{14,5}$ 114–115	d_4^{26} 0,9937	n_D^{26} 1,4731	–
(IV)	Érythro	É$_{12}$ 94–95	d_4^{22} 1,0068	n_D^{22} 1,4750	–
	Thréo	É$_{12}$ 93–94	$d_4^{24,5}$ 0,9750	$n_D^{24,5}$ 1,4728	–
(V)	Érythro	É$_{14}$ 99–100	$d_4^{27,5}$ 1,0020	$n_D^{27,5}$ 1,4731	–
	Thréo	É$_{14}$ 101–102	$d_4^{27,5}$ 0,9745	$n_D^{27,5}$ 1,4715	–

Pour tous ces composés, les analyses élémentaires et les données spectroscopiques sont en accord avec les structures proposées. Les résultats obtenus seront publiés ultérieurement.

(1) GRINER, *Ann. Chim.*, 6, n° 26, 1892, p. 369.
(2) J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 11, n° 5, 1936, p. 271.
(3) J. CHUCHE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 779.
(4) H. FELKIN et Y. GAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 742.
(5) P. MARTINET et G. MOUSSET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1602.
(6) J. WIEMANN et SA LE THI THUAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1955, p. 95.
(7) J. WIEMANN, G. DANA, SA LE THI THUAN et M. BRAMI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3724.

(*Laboratoire de Chimie Organique V,*
E.N.S.C.C., Faculté des Sciences,
71, *Boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation de topo-information entre la structure de méthylcétones et leur temps de rétention en chromatographie en phase vapeur.* Note (*) de MM. **Maurice Chastrette**, **Gérard Lenfant** et **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Maurice Letort.

Une relation topo-information à six paramètres rend compte de la dépendance entre la structure et le temps de rétention en chromatographie en phase vapeur de cétones méthylées linéaires et ramifiées. L'effet de structure comprend deux composantes : celle du premier environnement du carbonyle E_B^1 et celle de la chaîne linéaire carbonée complémentaire. Les logarithmes des temps de rétention sont calculables dans le domaine « 0,191-1,209 » avec une déviation moyenne de 0,003. La relation topo-information retenue reste valable pour une population de cétones plus diversifiées.

Le problème des relations entre les grandeurs de rétention en chromatographie en phase vapeur et la structure des composés organiques a été abordé très tôt [(1), (2), (3), (4)] mais il n'a été proposé que des solutions partielles. La relation fondamentale $\log V_R = an + b$ dans laquelle n est le nombre d'atomes de carbone n'est valable ni pour les isomères ramifiés ni même pour les premiers termes des séries linéaires homologues [(5), (6)].

Résultats. — Nos résultats concernent des cétones du type CH_3COR dont la partie de la chaîne carbonée extérieure au premier environnement limité en B, E_B^1, est linéaire dans tous les cas (7); la partie contenue dans E_B^1 est soit linéaire, soit ramifiée. Les temps de rétention t_R^A relatifs à l'acétone ont été mesurés dans des conditions identiques sur une colonne « SE 30 » à 210°, avec un appareil « Aerograph A 700 ».

Les valeurs $\log t_R^A$ sont reproductibles à 1 % près sauf pour les cétones les plus légères (1 à 3 %). L'erreur expérimentale est de 0,006 unité logarithmique en moyenne.

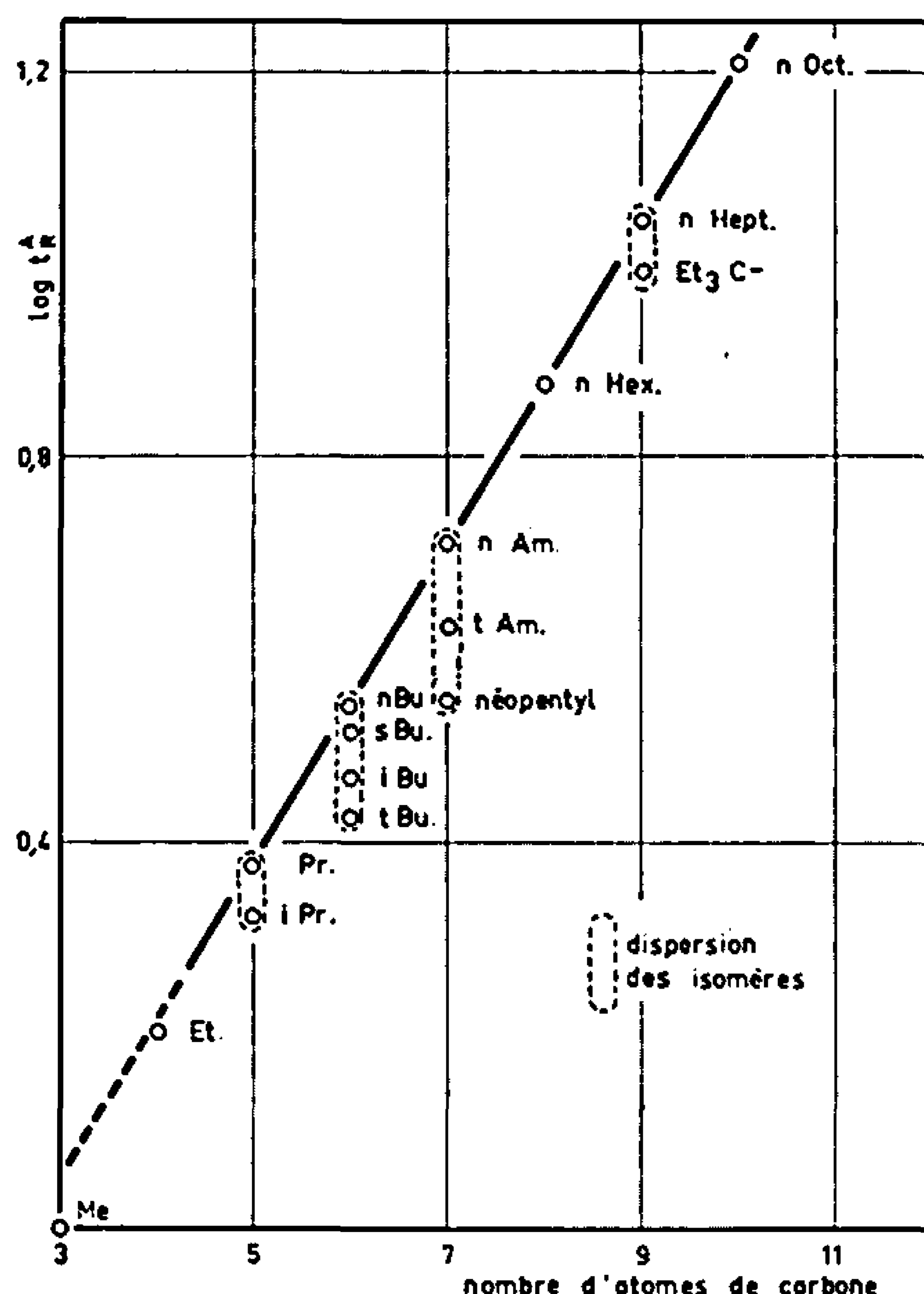
Discussion. — Selon la figure 1 il n'existe pas de corrélation avec le seul nombre d'atomes de carbone n, comme pour les homologues linéaires [(6), (8), (9)]. Compte tenu des écarts importants constatés pour les isomères, il faut définir plus précisément la structure des cétones, ce que permet l'emploi du système DARC (7).

Dans ce système on considère le topomodèle des cétones comme formé d'un foyer FO (ici $CH_3COC\langle$) et d'un environnement $\mathcal{E}$ décrit par la propagation d'un environnement limité E_B représenté numériquement par un descripteur par environnement limité DEL. Les DEL des cétones étudiées figurent dans la colonne 3 du tableau I.

L'influence de l'environnement sur l'information étudiée $I(\mathcal{E})$ est représentée par l'équation générale de topo-information :

$$I(\mathcal{E}) = \langle \overrightarrow{T(\mathcal{E})} | \overrightarrow{I(m)} \rangle,$$

où $\overrightarrow{\mathrm{T}(\mathcal{E})}$ est le vecteur Topologie de l'environnement et $\overrightarrow{\mathrm{I}(m)}$ le vecteur Information défini à partir d'une population de m composés. A chaque composante de $\overrightarrow{\mathrm{T}(\mathcal{E})}$ extraite de la matrice d'existence EX dont les éléments prennent la valeur 1 ou 0 selon que la position correspondante est substituée ou non, correspond une composante de $\overrightarrow{\mathrm{I}(m)}$. Le calcul de $\log t_{\mathrm{R}}^{\mathrm{A}}$ se ramène à la détermination des composantes de $\overrightarrow{\mathrm{I}(m)}$, ce qui suppose la recherche de l'environnement actif, $\mathcal{E}^{*}$.



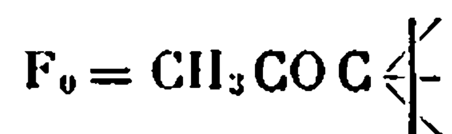
Pour simplifier cette approche de $\mathcal{E}^{*}_{c=0}$, nous admettrons que :

1. La résultante des forces de rétention molécule-phase, pour une phase fixée, dépendant de la géométrie extérieure de la molécule et de sa polarité, correspond à l'action du dipôle et de son environnement actif carboné $\mathcal{E}^{*}_{c=0}$ d'une part, à celle de la chaîne linéaire carbonée extérieure à $\mathcal{E}^{*}_{c=0}$ d'autre part. Cette hypothèse a pour but d'exprimer une propriété certes globale pour les cétones linéaires mais aussi constitutive.

2. Dans le cas particulier où *la chaîne carbonée extérieure au premier* E_{B} *est linéaire*, les composantes de $\overrightarrow{\mathrm{I}(m)}$ correspondant aux positions A et B des $\mathrm{E}_{\mathrm{B}}^{i}$ $(i > 1)$ successifs sont égales. Ceci équivaut à la relation $\log t_{\mathrm{R}}^{\mathrm{A}} = an + b$ (*fig.* 1) pour les cétones linéaires. En d'autres termes, nous posons $\mathcal{E}^{*}_{c=0} = \mathrm{E}_{\mathrm{B}}^{1}$.

TABLEAU I.

Temps de rétention des cétones CH_3COR.



N°	R.	DEL (E_B^1).	$\log t_R^A$ exp.	$\log t_R^A$ calc.	Écart.
1.......	CH_3	0 000	0	0	0
2.......	C_2H_5	1 000	$0,20_1$	0,191	+0,010
3.......	n-C_3H_7	1 100	$0,37_2$	0,377	—0,005
4.......	i-C_3H_7	2 000	$0,32_3$	0,325	—0,002
5.......	n-C_4H_9	(1 100*)	$0,54_0$	0,544	—0,004
6.......	i-C_4H_9	1 110	$0,46_4$	0,464	0,000
7.......	s-C_4H_9	2 100	$0,51_3$	0,511	+0,002
8.......	t-C_4H_9	3 000	$0,42_6$	0,432	—0,006
9.......	n-C_5H_{11}	(1 100*)	$0,70_8$	0,710	—0,002
10.......	t-C_5H_{11}	3 100	$0,62_3$	0,618	+0,005
11.......	néo-C_5H_{11}	1 111	$0,54_6$	0,546	0,000
12.......	n-C_6H_{13}	(1 100*)	$0,87_5$	0,876	—0,001
13.......	n-C_7H_{15}	(1 100*)	$1,04_3$	1,042	+0,001
14.......	Et_3C	3 300	$0,99_1$	0,990	—0,001
15.......	n-C_8H_{17}	(1 100*)	$1,20_9$	1,208	+0,001

3. Compte tenu de résultats d'autres travaux, toutes les positions B_{ij} sont équivalentes, et par conséquent les composantes correspondantes de $\overrightarrow{I(m)}$ sont égales.

On peut définir $\overrightarrow{I(m)}$ pour $\mathcal{E}^*_{c=0}$ avec ces hypothèses, et donc établir la relation « rétention-structure » pour les cétones comprises entièrement dans $\mathcal{E}^*_{c=0}$. Le calcul effectué par la méthode des moindres carrés sur les valeurs expérimentales $\log t_R^A$ permet d'établir la matrice d'information IEX suivante relative au premier E_B, à l'exception des éléments :

$$\mathrm{IEX}(B_{ij})_{\substack{i=2,3\\ j=2,3}}, \text{ faute de cétones adéquates;}$$

$$\mathrm{IEX}=\begin{pmatrix} I_{A_1} & I_{B_{11}} & I_{B_{12}} & I_{B_{13}} \\ I_{A_2} & I_{B_{21}} & I_{B_{22}} & I_{B_{23}} \\ I_{A_3} & I_{B_{31}} & I_{B_{32}} & I_{B_{33}} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0,19_1 & 0,18_6 & 0,08_6 & 0,08_2 \\ 0,13_3 & 0,18_6 & - & - \\ 0,10_7 & 0,18_6 & - & - \end{pmatrix}.$$

Analyse de la matrice d'information IEX. — Pour l'ensemble des cétones à chaîne linéaire on constate pour les E_B^i supérieurs à E_B^1 que $I_{A_1}=I_{B_{11}}=+0,166$. Cette constatation autorise à utiliser cette composante en la rattachant simplement au nombre p d'atomes de carbone de la chaîne extérieure. Notons qu'elle est bien supérieure à celle de B_{12} et B_{13} de E_B^1.

Dans ces conditions la relation « temps de rétention-structure » des méthylcétones prend la forme suivante :

$$(2)\quad \log t_R^A = 0,19_1A_1+0,13_3A_2+0,10_7A_3+0,18_6B_{11}+0,08_6B_{12}+0,08_2B_{13}+0,16_6p.$$

Le coefficient de corrélation ayant pour valeur 0,999 avec une déviation moyenne de 0,003, la relation (2) s'avère excellente : les hypothèses admises peuvent être considérées comme satisfaisantes à ce stade de notre analyse.

L'expression (2) proposée où $\vec{I}$ correspond à une population $m = 15$ composés s'applique à un ensemble plus large de cétones. De plus, l'équation (2) reste valable, sans modification des paramètres, pour des cétones R CO R' à deux voies de développement, moyennant l'introduction d'un *terme d'interaction valant* 0,07 log t_R^A.

Le premier environnement E_B joue également un rôle spécifique dans certaines propriétés en spectroscopie ultraviolette et infrarouge des cétones [(10), (11)].

(*) Séance du 16 août 1967.

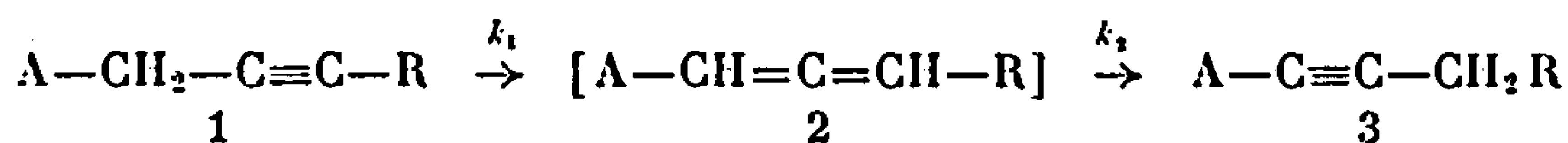
(1) H. VAN DUIN, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 580.
(2) N. H. RAY, *J. Appl. Chem.*, 4, 1954, p. 21.
(3) A. T. JAMES et J.-P. MARTIN, *J. Appl. Chem.*, 6, 1956, p. 105.
(4) E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
(5) J. R. YOUNG, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 594.
(6) J. ZULAICA et G. GUIOCHON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1242.
(7) J.-E. DUBOIS et coll. : (*a*) J.-E. DUBOIS, F. HENNEQUIN et M. CHASTRETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3568; (*b*) J.-E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.
(8) D. W. BARBER, C. S. G. PHILIPS, G. F. TUSA et A. VERDIN, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 18.
(9) C. MERRITT, J. T. WALSH, D. H. ROBERTSON et A. I. MC CARTHY, *J. Gas Chromatog.*, 2, 1964, p. 125.
(10) J.-E. DUBOIS et A. BIENVENUE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5351.
(11) J.-E. DUBOIS et A. MASSAT, *Comptes rendus*, série C, 1967 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse cinétique de l'isomérisation du (propyne-2 yl-1)-9 anthracène et de ses dérivés en milieu basique.* Note (*) de M. ROMUALD SKOWRONSKI, présentée par M. Henri Normant.

La cinétique de l'isomérisation par le tertiobutylate de potassium des composés du type propargylanthracène en dérivés du type propynylanthracène est suivie par spectrographie ultraviolette. La formation de l'allénique intermédiaire n'est pas observable. La réaction est du premier ordre par rapport au produit de départ. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation sont données.

Les composés du type propargylanthracène 1 peuvent être isomérisés facilement en dérivés du type propynylanthracène 3 par différentes bases [(1), (2), (3)]. L'étude cinétique de la transposition du (propyne-2 yl-1)-9 anthracène et de ses dérivés fait l'objet du présent travail.



$$\underset{1}{A{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}R} \xrightarrow{k_1} \underset{2}{[A{-}CH{=}C{=}CH{-}R]} \xrightarrow{k_2} \underset{3}{A{-}C{\equiv}C{-}CH_2R}$$

$R = H$, $(C_6H_5)_2C(OH)$, $C_6H_5{-}C{\equiv}C$; A = anthranyl-9.

La transposition a été effectuée par le tertiobutylate de potassium dans le mélange tétrahydrofuranne-alcool butylique tertiaire (1 : 3). Les concentrations utilisées sont de $3,5.10^{-5}$ mole/l pour les produits étudiés et $1,5.10^{-5}$ mole/l pour le tertiobutylate de potassium. Les températures sont constantes à $\pm 0°,2$ près.

L'évolution du système a été suivie par spectrographie ultraviolette (spectrographe ultraviolet « Safas-Spectralux », cuve 1 cm). Les mesures d'intensité en fonction du temps ont été effectuées sur les bandes de plus grande longueur d'onde des propynyliques 3 formés. Aucune correction due à la présence de l'isomère propargylique n'est nécessaire; les spectres des composés 1 n'interfèrent jamais avec la bande utilisée des composés 3 (*fig.* 1).

L'isomérisation est totale et les produits 1 et 3 suivent la loi de Beer et Lambert. Le composé allénique 2 intermédiaire obligatoire n'a jamais été mis en évidence. De plus, aucune bande allénique n'est observable en infrarouge (3).

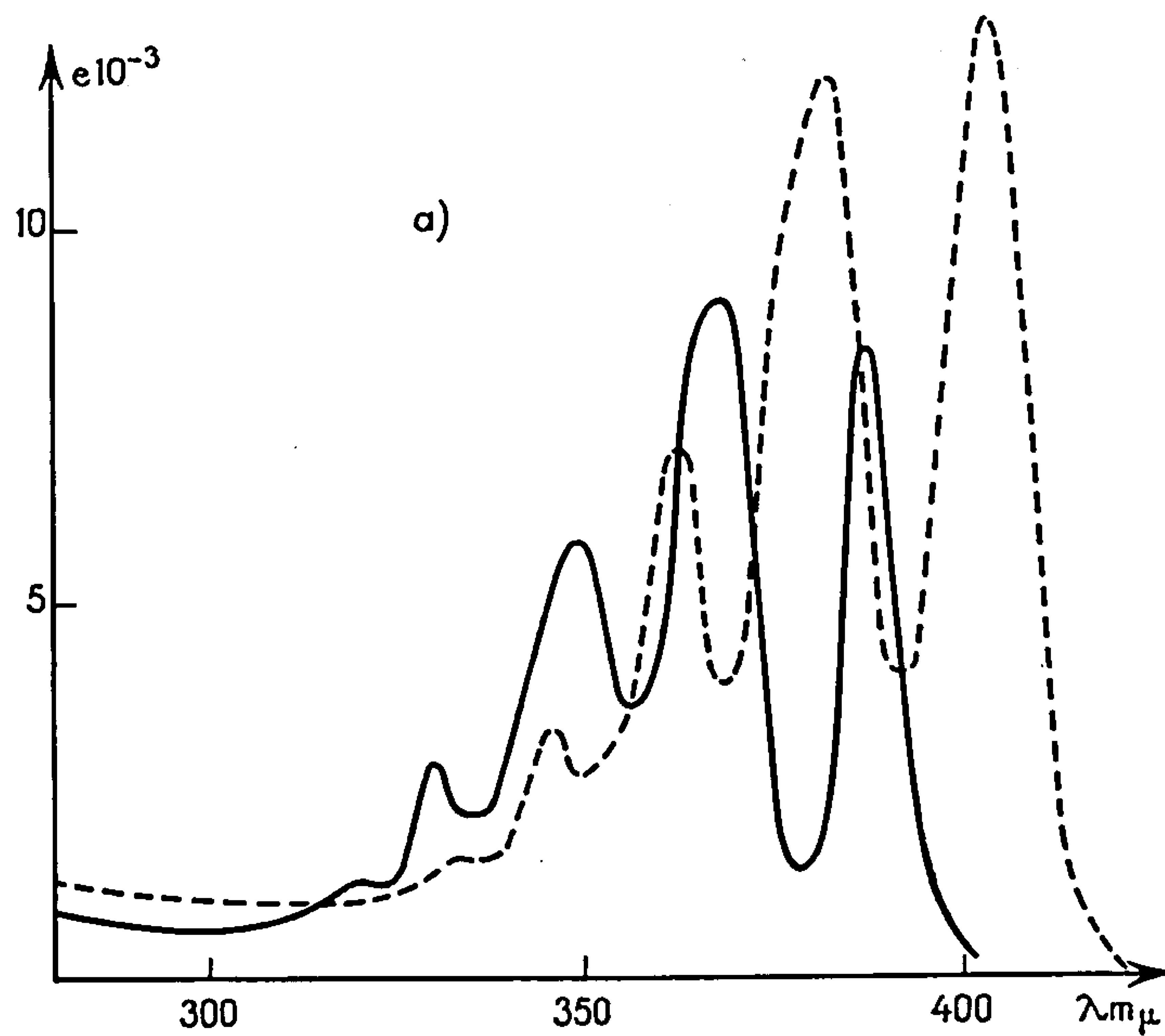
La réaction est du premier ordre par rapport au produit de départ 1. Les constantes de vitesse ont été calculées au moyen de la formule

$$k_{obs} = \frac{2,3}{t} \log \frac{a}{a - \frac{d}{\varepsilon}},$$

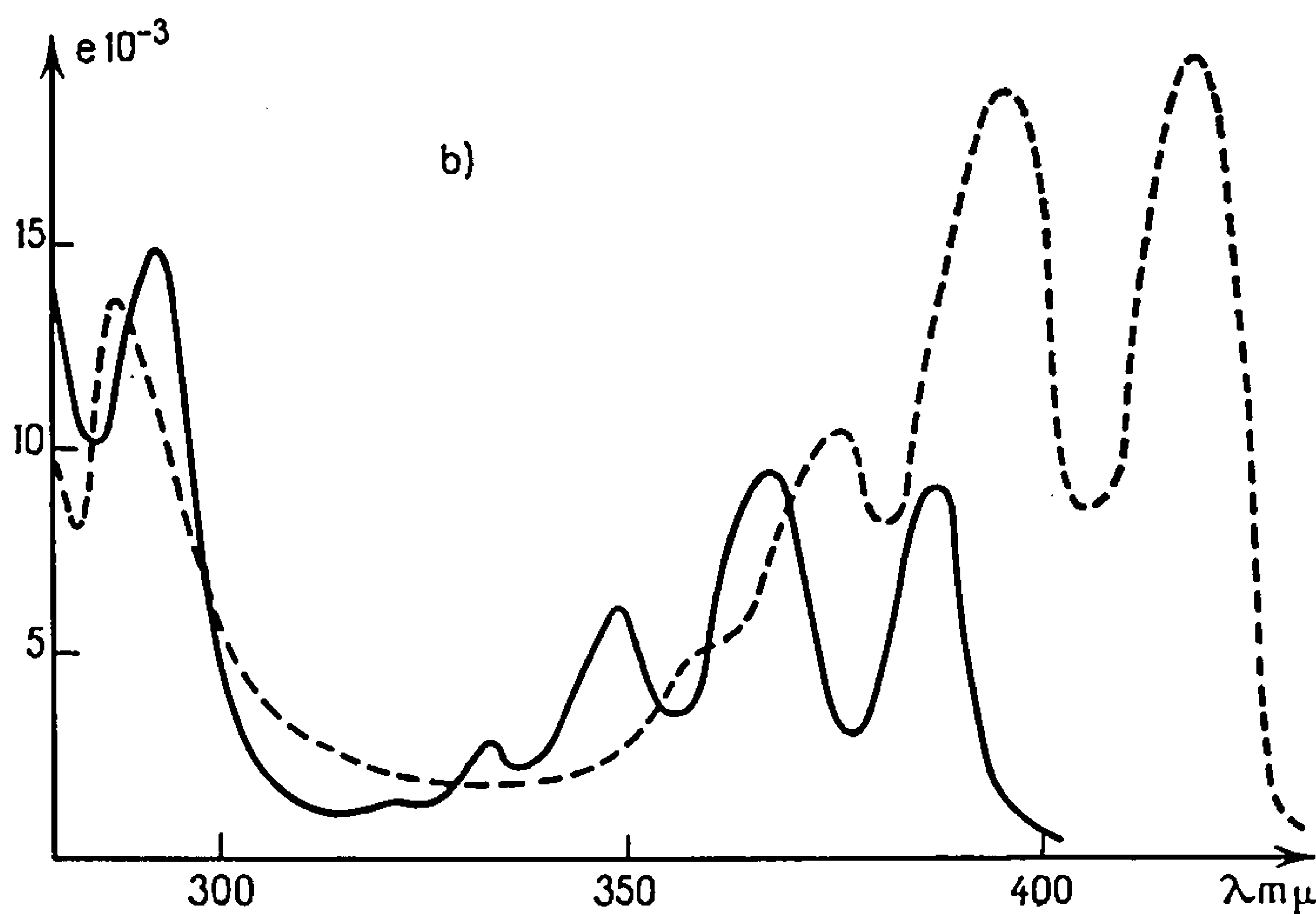
a, concentration du produit de départ 1;

d, densité optique du produit 3 formé au temps t, à la longueur d'onde choisie (bande de plus grande longueur d'onde);

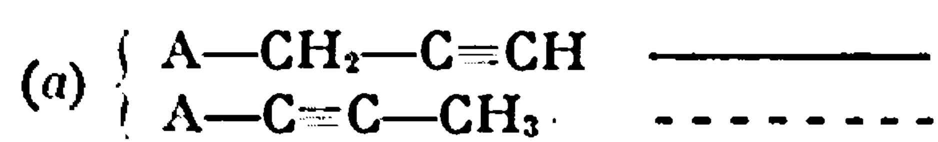
ε, densité maximale de cette dernière bande.

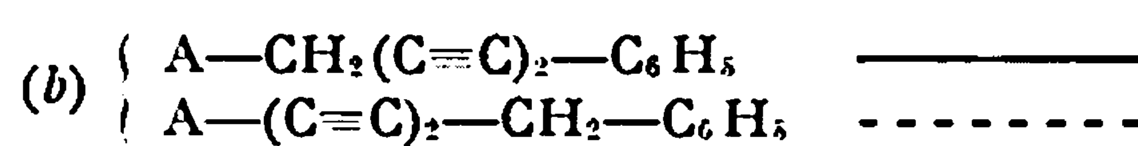


(a)



(b)





Spectrophotomètre enregistreur « L.E.R.E.S. » Solution chloroformique.

La vitesse de transposition est proportionnelle à la concentration de la base. Pour chaque produit les mesures ont été faites à trois températures différentes afin d'atteindre l'énergie globale d'activation.

La courbe représentative de la fonction $\log k = f(1/T)$ est une droite. Le tableau I groupe les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Produits.	λmμ.	Température (°C).	k (10^{-4} s^{-1}).	ΔE (kcal).
A—CH_2—C≡CH	402	27,5	9,1	18
		35,0	15,5	
		40,2	34,0	
A—CH_2—C≡C—C(OH)$(C_6H_5)_2$	405	28,0	5,8	16
		34,5	7,3	
		40,0	11,8	
A—CH_2—$(C≡C)_2$—C_6H_5	418	27,5	7,7	16
		34,5	12,1	
		40,5	15,1	

Pour les composés monoacétyléniques la transposition comporte deux étapes :

(1) isomérisation : propargylique → allénique (const. k_1);

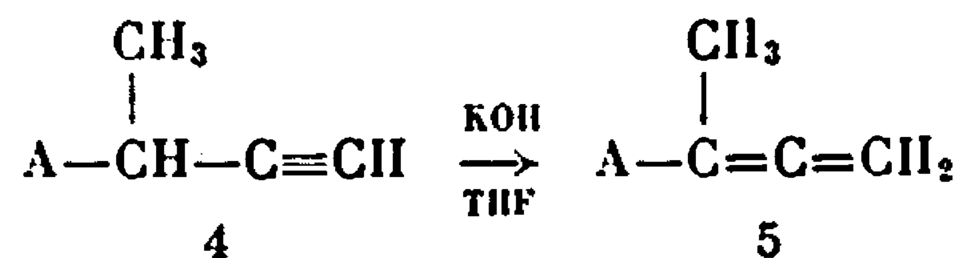
(2) isomérisation : allénique → propargylique (const. k_2).

Dans la série étudiée, il semble que le premier stade constitue l'étape lente ($k_2 \gg k_1$) puisque la formation de l'allénique 2 n'est pas observée. La facilité de l'isomérisation suit la séquence :



Celle-ci semble en accord avec les effets électroniques des substituants sur le système insaturé.

Dans le cas de l'isomérisation du composé 4, la réaction s'arrête évidemment au stade allénique 5.



La transformation paraît plus rapide. Elle ne peut être suivie par spectrographie ultraviolette. Les composés 4 et 5 absorbent sensiblement dans la même région, respectivement à 418 et 420 mμ.

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) R. SKOWRONSKI et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 547.
(2) R. SKOWRONSKI, *Thèse*, Paris, 1962.
(3) R. SKOWRONSKI, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 263.

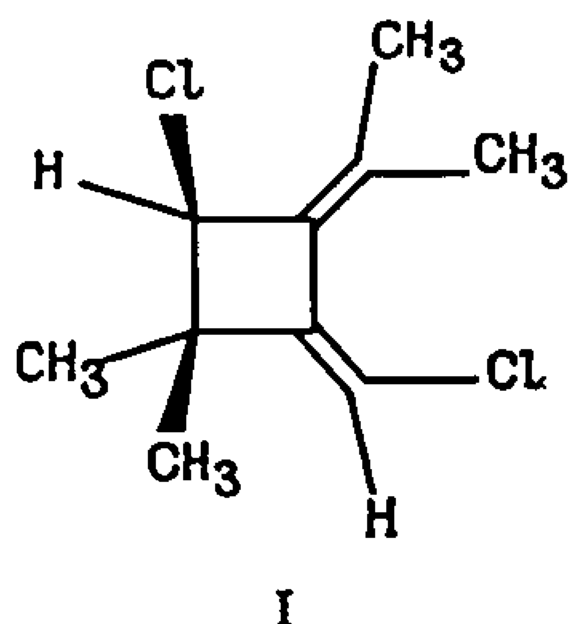
(Laboratoire de Recherche de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de dimères de chloro-1 allènes.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Robert Maurin**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction des dimères de chloro-1 allènes conduit à des dérivés présentant l'enchaînement du diméthylènecyclobutane et du méthylènecyclobutène.

La dimérisation thermique des composés alléniques en dérivés du cyclobutane a fait l'objet d'un certain nombre de mémoires [(1) à (8)].

L'un de nous (6) a montré que le méthyl-3 chloro-1 butadiène-1.2 se dimérise aisément à chaud pour donner un dimère liquide (55 %) et un dimère solide (45 %) qui ont pu être identifiés respectivement au diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 chloro-4 cyclobutane (I) et au diisopropylidène-1.2 dichloro-3.4 cyclobutane (II). On a pu depuis, préciser l'orientation du chlore vinylique, le composé (I) présentant la configuration suivante (9). Les deux dimères obtenus ont fait l'objet de divers travaux, en particulier, plusieurs modes de réduction ont été étudiés.



I

A. Réduction par le couple zinc-cuivre (6). — Le dimère liquide (0,45 mole) est chauffé 12 h au reflux du solvant en présence du couple zinc-cuivre en suspension dans 200 cm^3 d'éthanol absolu. Après les traitements habituels, le diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 cyclobutane 1 décrit par ailleurs (6) est isolé par distillation. Par recristallisation du résidu dans l'éther on recueille des cristaux blancs constitués par un produit de duplication (produit 2). Le dimère solide (II) soumis au même traitement conduit à un dérivé polymérisé; le diisopropylidène-1.2 cyclobutène qui constitue le produit attendu est signalé comme étant particulièrement instable (7).

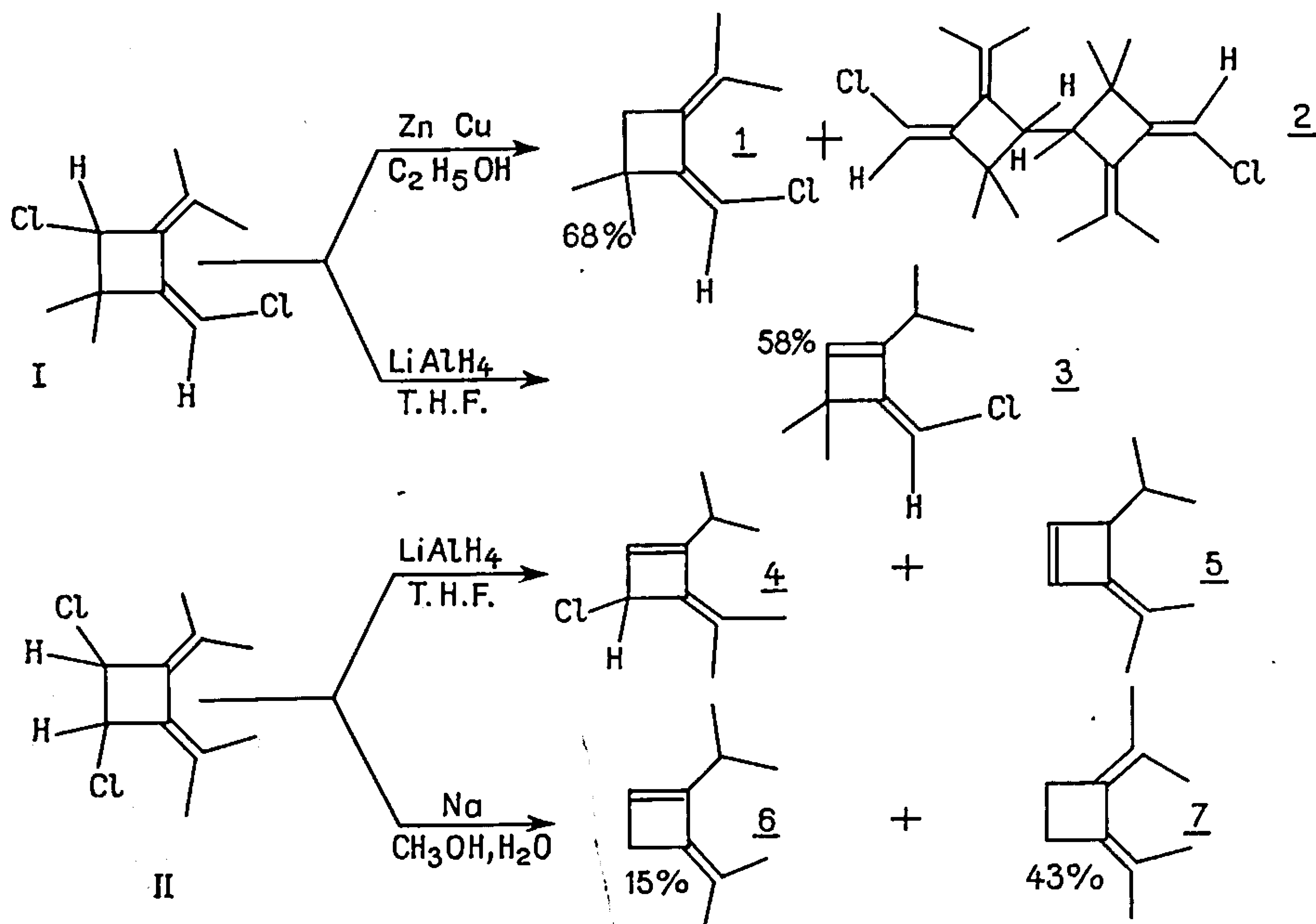
B. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium. — L'hydrogénolyse des chlorures d'alcoyle au moyen de l'hydrure de lithium et

d'aluminium ne se produit pas dans l'éther mais se fait aisément dans le tétrahydrofuranne ([10]).

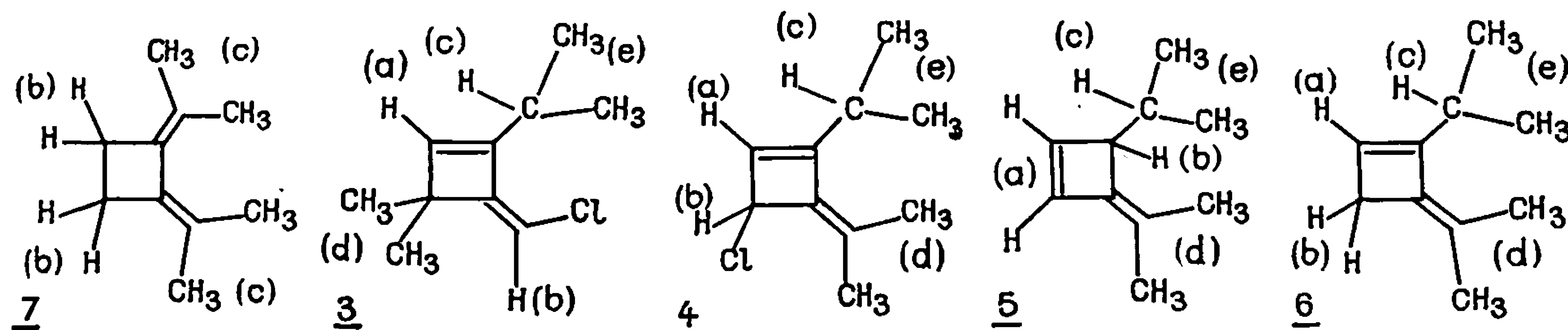
a. Le dimère liquide (25 g) étendu de son volume de THF est ajouté goutte à goutte et sous agitation à une suspension de 10 g d'hydrure dans 300 cm³ de THF et 100 cm³ d'éther anhydre. Après 12 h d'ébullition et traitements habituels le diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropyl-3 cyclobutène (3) est facilement isolé par distillation (la réduction s'accompagne d'une transposition allylique).

b. Le dimère solide (II) traité dans les mêmes conditions permet l'obtention d'une faible quantité d'isopropyl-1 isopropylidène-2 chloro-3 cyclobutène-1 (4), la substitution du chlore s'accompagnant d'une transposition allylique; Le produit principal, l'isopropylidène-2 isopropyl-1 cyclobutène-3.4 (5) résulte de la réduction de l'intermédiaire (4) qui implique une nouvelle transposition allylique.

C. Réduction par le sodium et le méthanol aqueux ([11]). — Appliquée au dimère liquide elle conduit à deux composés qui n'ont pu pour l'instant être identifiés. A partir du dimère solide (0,1 mole) on obtient l'isopropyl-1 isopropylidène-2 cyclobutène-1 (6) (isolé par C.P.P.V.) et le diisopropylidène-1.2 cyclobutane (7), qui a été obtenu par d'autres voies [([7]), ([12])]. L'ensemble des réactions effectuées est résumé dans le schéma suivant :



Les constantes physiques des produits isolés sont réunies dans le tableau suivant :



	7	3	4	5	6
É (C/mm Hg)	49°C (6 mm)	44,5 (5 mm)	54 (0,4 mm)	48 (23 mm)	–
n_D^t	1,501 (21°C)	1,472 (18°C)	1,4915 (24°C)	1,465 (19°C)	1,485 (25°C)
d_4^t	0,856	0,926	0,967	0,819	–
Spectre infrarouge (cm^{-1}) :					
ν (C=CHCl)	–	1650 (m)	–	–	–
ν (>C=C<)	1669 (m)	–	–	1653 (m)	–
ν (C=C) endo	–	1582 (F)	1 587 (m)	–	1 600 (m)
β (=CH)	–	1290 (F)	1 258 (F)	1316 (m)	1 258 (F)
ν (=CH)	–	3 049 et 3 077 (f)	3 086 (f)	3 086 et 3 049 (f)	3 090 (f)
Bandes du cycle (13)	997 (m)	985 (f)	1 005 (f)	995 (m)	975 (f)
	975 (ff)	910 (m)	970 (f)	897 (m)	1 005 (F)
	–	870 (f)	877 (f)	–	905 (m)
Spectre ultraviolet :					
Conc. ($M.l^{-1}$)	$0,805.10^{-4}$	$0,842.10^{-4}$	$1,29.10^{-4}$	10^{-4}	$1,05.10^{-4}$
λ_{max}^{hexane}	254 mμ (ε = 16149)	240 mμ (ε = 11991)	222 mμ (ε = 10 000)	243 mμ (ε = 9 000)	236 mμ (ε = 9142)
Spectre de R. M. N. ($\delta.10^{-6}$) :					
(*a*)	–	6,3	6,13	6,38 (massif)	6,02
(*b*)	2,3	5,48	4,88	3,2	2,6
(*c*)	1,77 et 1,61	2,45	2,5	2,1 (massif)	2,37
(*d*)	(CH_3 non équ. deux à deux)	1,2	1,76 (doublet)	1,63 (doublet)	1,63 (doublet)
(*e*)	–	1,08	1,21-1,15-1,1-1,03	1-0,9-0,81-0,7	1,08

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) A. T. Blomquist et J. A. Verdol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 109.
(2) A. Roedig et H. Niedenbruck, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1361.
(3) J. K. Williams et W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4269.
(4) T. Nagase, *C. A.*, 57, 1962, p. 13648 c.
(6) T. L. Jacobs et W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1361.
(5) M. Bertrand, H. Reggio et G. Leandri, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 827.
(7) L. Skattebøl et S. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4506.
(8) K. Griesbaum, *Angw. Chem.* (Int. Ed.), 1966, p. 933.
(9) M. Bertrand et R. Maurin, Résultats non publiés.
(10) J. E. Jonhson, R. H. Blizzard et H. W. Carhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3664.
(11) S. Winstein et J. Sonnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3240.
(12) I. N. Nazarov et N. V. Kuznetsov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. khim. Nauk*, 259, 1960.
(13) Szymansky, *Interpreted Infrared Spectra*, I, Plenum Press, New York, 1964.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie CB. BG., section B, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la cinétique de l'hydrolyse du monobutylphosphate.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault** et **Philippe Couillault**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'hydrolyse en solution aqueuse tamponnée et à force ionique déterminée du monobutylphosphate pour les températures de 100, 110, 115, 120, 125°.

L'hydrolyse en milieu aqueux du monobutylphosphate (M. B. P.)



$$C_4H_9OP(O)(OH)_2 + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + PO_4H_3$$

est qualitativement analogue à celle de l'éthyl et du méthylphosphate [(1), (2)] mais différente de celle du terbutylphosphate (3). Les données cinétiques sur cette hydrolyse permettent de déterminer indirectement la vitesse d'hydrolyse du dibutylphosphate car en raison de la faible solubilité de ce dernier corps la seule méthode précise pour suivre son hydrolyse est le dosage colorimétrique de l'acide phosphorique finalement formé.

Les M. B. P. et D. B. P. ont été préparés très purs par extraction par solvant (CCl_4) d'une solution aqueuse d'un mélange de ces deux corps (6). L'hydrolyse du M. B. P. effectuée en tubes scellés à pH maintenu constant par des mélanges tampons (4) a été suivie par dosage colorimétrique (complexe phosphovanadomolybdique) de l'acide phosphorique formé. Toutes les réactions ont été effectuées à force ionique I constante (I = 0,2) sauf en milieu très acide ou très basique.

La vitesse observée est celle d'une réaction de premier ordre. Les constantes de vitesse $10^6 k_{obs}$ en s^{-1} en fonction du pH sont données dans les tableaux suivants :

pH.....	0,02.	0,30.	0,72.	1,20.	2,05.	2,60.	3,03.	3,20.	3,92.
100°.....	1,36	1,11	1,08	–	3,05	4,16	–	5,42	5,95
110	4,03	–	3,25	3,61	9,15	–	15,3	–	15,3
115	6,45	5,00	4,30	5,84	14,5	–	25,0	–	26,1
120	10,3	7,57	6,71	–	21,3	–	41,2	–	–
125	17,7	12,9	10,4	11,7	34,8	–	61,2	63,0	66,7

(ClO_4H).	1,00.	1,80.	2,80.	3,52.
110°.....	4,03	6,67	10,8	13,3
120	10,3	16,7	27,3	34,7

(NaOH).	1,00.	0,20.
120°.....	0,39	0,08

Les concentrations en ClO_4H et NaOH sont exprimées en mole/l.

La variation de k_{obs} en fonction du pH est analogue à celle indiquée par Desjobert pour l'éthylphosphate. Le maximum vers pH 4 correspond à l'hydrolyse relativement rapide du monoanion. L'hydrolyse de l'acide conjugué est également rapide tandis que celle de l'espèce neutre est très lente, ce qui correspond au minimum vers pH 0,5. Le dianion ne s'hydrolyse qu'extrêmement lentement (nos mesures en milieu très basique ont d'ailleurs été perturbées par l'apparition d'un dépôt blanchâtre qui est sans doute un polymère).

En définitive le M. B. P. peut réagir sous une des quatre formes : l'acide conjugué : (M_0, H^+); la forme neutre : (M_0); la forme monoanionique : (M_1) et la forme dianionique : (M_2). Le coefficient de vitesse k_{obs} peut être mis sous la forme suivante analogue à celle obtenue pour le méthylphosphate [2],

$$k_{obs} = k_A (M_0)(H^+) + k_0 (M_0) + k_1 (M_1) + k_2 (M_2)$$

dans laquelle M_0, M_1 et M_2 représentent les fractions molaires de l'espèce neutre, du monoanion et du dianion. k_A, k_0, k_1, k_2 représentent les constantes de vitesse. Ces dernières peuvent être déduites de k_{obs} si l'on connaît la proportion de chacune des quatre formes, proportion qu'on a calculée à chaque pH à partir des deux constantes de dissociation K_1 et K_2 du M. B. P. Nous avons adopté pour les pK correspondants les valeurs suivantes pour I = 0,2 :

t^o	100.	110.	115.	120.	125.
pK_1	2,18	2,24	2,27	2,30	2,32
pK_2	6,93	6,98	7,00	7,02	7,05

Ces valeurs des pK ont été obtenues par extrapolation graphique à partir des valeurs suivantes :

t^o	6.	12.	17.	20.	25.	35.	40.
pK_1	1,67	1,64	1,64	1,65	1,65	1,72	1,75

t^o	45.	50.	60.	63.	73.	83.
pK_1	1,78	1,83	1,90	1,96	2,02	2,06

t^o	10.	15.	20.	25.	35.	40.
pK_2	6,62	6,60	6,54	6,60	6,62	6,65

t^o	50.	55.	60.	70.	80.
pK_2	6,68	6,71	7,01	6,79	6,83

elles-mêmes déduites des mesures du pH aux demi-neutralisations correspondantes, à force ionique I = 0,2 et à la concentration de 0,04 mole/l en prenant comme référence à chaque température les valeurs du pH du phtalate acide de potassium [5].

A partir des valeurs de k_{obs} nous avons déterminé, en nous basant uniquement sur les résultats du premier tableau, les valeurs de k_1, k_0 et k_A. Elles sont résumées dans le tableau suivant ainsi que les énergies d'acti-

vation E_A en kcal/mole déterminées graphiquement pour chacune des espèces.

	100.	110.	115.	120.	125.	E_A.
$10^6 k_1$ s^{-1}...........	6,0	15,5	36,7	48,4	68,4	31
$10^6 k_0$ s^{-1}...........	0,89	2,92	3,61	4,72	6,66	16
$10^6 k_{A1}$ mole^{-1}.s^{-1}...	0,42	1,11	2,92	5,55	11,4	46

La valeur de k_1 correspond à la force ionique $I = 0,2$. Elle est légèrement plus faible à 100° que pour le monométhylphosphate.

Dans la détermination de k_0 et k_A interviennent des mesures effectuées à force ionique non constante en milieu très acide; or la variation de k_{obs} en fonction de la concentration en ClO_4H dans ce milieu indique qu'il y a vraisemblablement un fort effet de sel positif qui peut affecter en particulier k_0 comme pour le monométhylphosphate ([2]), si bien que les valeurs indiquées ici pour k_0 et k_A sont difficilement comparables à celles données pour le monométhylphosphate et sont surtout destinées à préciser un ordre de grandeur.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) A. Desjobert, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 575; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 809.

(2) C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, K. G. Oldham et C. A. Vernon, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 3574.

(3) A. Lapidot, D. Samuel et M. Weiss-Broday, *J. chem. Soc.*, 1964, n° 2, p. 637.

(4) S. Stene, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 49, 1930, p. 1133.

(5) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, p. 545, 2e édition, Butterworths, Londres, 1959.

(6) C. J. Hardy et D. Scargill, *J. Inorg. Nuclear chem.*, 10, 1959, p. 323.

(Laboratoire de Chimie générale, Collège Scientifique Universitaire, rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude chromatographique et thermogravimétrique des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite.* Note (*) de MM. **Michel Rose**, **Michel Prost** et **Jean Golé**, transmise par M. Georges Champetier.

Les composés d'insertion préparés d'après la méthode mise au point par Stein, Poulenard, Bonnetain et Golé [(1), (2)] ont été soumis à la pyrolyse. L'analyse chromatographique des produits volatils a permis d'établir qu'il s'agissait de tétrahydrofuranne (THF), accompagné de faibles quantités d'hydrocarbures naphtaléniques. La teneur en THF a été déterminée par thermogravimétrie.

Les produits d'insertion obtenus par cette méthode avaient alors été décrits comme des composés binaires graphite-métal exempts de THF et de naphtalène. Récemment Nominé et Bonnetain (3) ont montré qu'il s'agissait de produits ternaires graphite-métal-THF.

Simultanément et pour notre part nous avons constaté que, par chauffage sous vide (0,5 torr environ), ces produits graphitiques subissaient à partir de 200°C une exfoliation importante accompagnée d'un dégagement de vapeurs organiques.

Après condensation, leur analyse par chromatographie en phase gazeuse a prouvé que ces vapeurs étaient essentiellement constituées de THF ainsi que de petites quantités d'hydrocarbures naphtaléniques, notamment de naphtalène, de 1.2-dihydronaphtalène et de tétrahydronaphtalène. Certains autres pics n'ont pas été identifiés mais nous avons prouvé qu'ils étaient également détectables à partir d'une solution tétrahydrofurannique de naphtalène-métal vieillie pendant un temps comparable à celui de l'insertion.

L'analyse thermogravimétrique sous vide dynamique nous a ensuite permis d'étudier de façon plus précise la stabilité thermique et la teneur en THF de chacun des composés graphitiques. Ceux-ci ont été préparés à partir des graphites naturels de Ceylan (teneur en cendres : 0,5 %) et de Madagascar (teneur en cendres : 0,1 % après purification). Nous avons étudié l'évolution de ces composés, d'une part à température constante (20°C), d'autre part en température linéairement croissante de 20 à 500°C à raison de 2°C/mn. Dans tous les cas, le calcul des teneurs en THF a été effectué d'après les formules récemment établies par Stein (4) en dosant les solutions d'insertion.

L'ensemble de nos résultats d'analyse thermogravimétrique se trouve résumé ci-après :

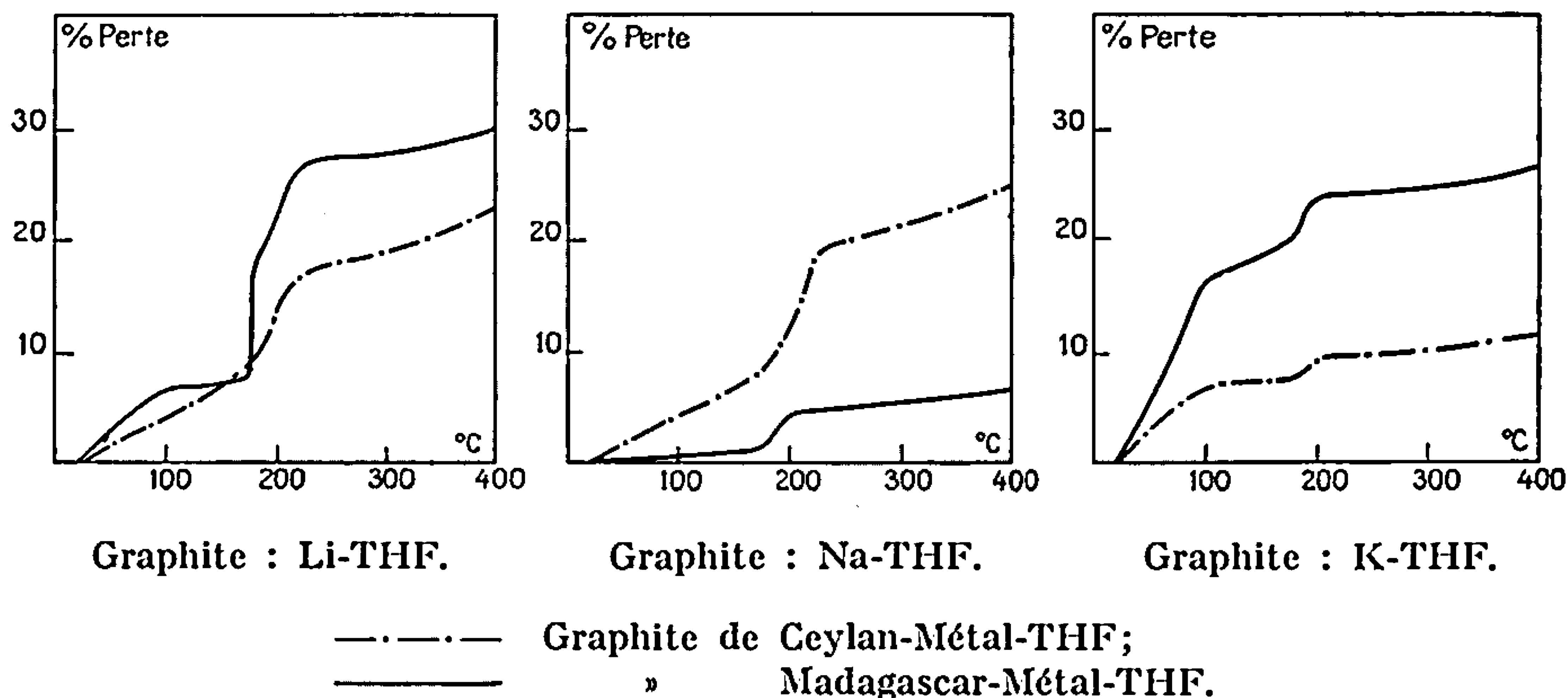
1° *Étude isotherme* (20°C, vide dynamique 10^{-3} torr). — Les composés graphitiques ont été séchés sous vide (0,5 torr) pendant 30 mn afin d'éliminer leur THF de lavage. L'étude thermogravimétrique a été effectuée

sur 100 mg de produit ainsi traités. Dans ces conditions un poids constant est généralement atteint en moins de 25 h. Le tableau I, montre suivant les composés, l'importance de la perte pondérale correspondante.

TABLEAU I.

Graphite	Ceylan.			Madagascar.		
Métal	Li.	Na.	K.	Li.	Na.	K.
Temps (h)	10	19	10	25	8	25
Pertes (% poids)	4,8	5,9	2	6,6	0,35	9,9
Pertes (mole de THF/atome de métal)	0,15	0,33	0,09	0,22	0,04	0,5

2° *Étude en température linéairement croissante* (20 à 500°C, 2°C/mn, vide dynamique 0,5 torr). — Divers essais nous ont permis d'établir les thermogrammes moyens représentés en figure. Dans le tableau II sont indiquées les pertes de poids extrémales observées expérimentalement.



Graphite : Li-THF. Graphite : Na-THF. Graphite : K-THF.

—·—·— Graphite de Ceylan-Métal-THF;
——— » Madagascar-Métal-THF.

Des différences extrêmement sensibles se manifestent dans le comportement thermique des composés d'insertion étudiés, suivant qu'ils ont été préparés à partir de l'une ou de l'autre variété de graphite. Nos connaissances actuelles ne nous permettent pas de fournir une interprétation simple de ce phénomène. Il est à noter cependant que les divers stades de décomposition sont beaucoup mieux définis pour les composés du graphite de Madagascar que pour ceux du graphite de Ceylan.

Il est ainsi possible de discerner sur les thermogrammes du graphite de Madagascar-lithium deux pertes importantes et distinctes dans l'intervalle de température 180-200°C. Ces deux pertes peuvent être attribuées à la décomposition thermique quasi-simultanée de deux phases, chacune de celles-ci se caractérisant par une solvatation particulière de l'ion métallique. Le composé graphite de Madagascar-lithium serait donc constitué de trois phases, comme le graphite de Ceylan-lithium, ainsi que l'ont établi

TABLEAU II.

	Graphite.							
	Ceylan.				Madagascar.			
		Pertes.				Pertes.		
Métal.	Formule binaire du composé.		% poids.	Moles THF/atome de métal.	Formule binaire du composé.		% poids.	Moles THF/atome de métal.
Li	$C_{18}Li$	1er palier	8,5–11	0,30–0,38	$C_{18}Li$	1er palier	5,4– 9,8	0,18–0,33
		2e palier	15 –18,5	0,55–0,7		2e palier	25 –29	1,04–1,26
		400°C	21 –25	0,84–1,04		400°C	30 –31	1,32–1,4
Na	$C_{30}Na$	1er palier	6,8–10,4	0,40–0,62	$C_{60}Na$	1er palier	1	0,09
		2e palier	17 –20,5	1,1 –1,35		2e palier	3,2– 5,4	0,29–0,51
		400°C	24,6–26,2	1,75–1,9		400°C	6,6	0,62
K	$C_{24}K$	1er palier	5,6– 7	0,27–0,34	$C_{24}K$	1er palier	18 –21,6	1,0 –1,25
		2e palier	7,8– 9,6	0,38–0,5		2e palier	23,2–23,8	1,36–1,40
		400°C	10 –12	0,5 –0,68		400°C	25,8	1,6

par radiocristallographie Nominé et Bonnetain [3]. Ces phases seraient de stabilité très différentes puisque l'une d'elles se décompose sous vide dès la température ambiante. Nous avons cependant vérifié que le séchage prolongé sous vide ne pouvait suffire à éliminer tout le THF (*cf.* tableaux I et II). En particulier, le composé graphite de Ceylan-potassium traité 24 h à 90°C sous vide de 10^{-3} torr perd encore du THF lorsqu'il est ensuite chauffé à température supérieure. Stein, Bonnetain et Golé [2] et Nominé et Bonnetain [3] ont montré par radiocristallographie la présence du composé binaire KC_{24} dans du graphite de Ceylan-potassium simplement séché sous vide. Ces résultats semblent indiquer que l'insertion du potassium dans le graphite se réalise sous forme de deux ou plusieurs phases, l'une d'entre elles n'étant pas solvatée.

Nous poursuivons l'étude de la structure de ces composés graphitiques. En particulier, la présence de faibles quantités d'hydrocarbures naphtaléniques laisse supposer l'insertion de complexe naphtalène-métal. Nous montrerons par ailleurs que les composés graphite-métal alcalin-THF possèdent un paramagnétisme dont la disparition aux environs de 200°C semble confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 16 août 1967.

[1] C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
[2] C. Stein, L. Bonnetain et J. Golé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
[3] M. Nominé et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084.
[4] C. Stein, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2086.

(*Laboratoires de Chimie macromoléculaire et de Chimie industrielle et analytique, Institut national des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du cuivre sur la recristallisation secondaire.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la recristallisation secondaire des cuivres de zone fondue d'origines différentes, nous avons constaté sur le cuivre le plus pur (cuivre de zone fondue verticale) une faible sélection dans les orientations des cristaux formés à haute température, alors que sur les cuivres de moins grande pureté nous avons observé des orientations préférentielles très marquées.

Lors de l'étude de la résistivité électrique à basse température de cuivres de différentes puretés, nous avions constaté que la taille de grains des fils de mesure était nettement plus importante sur les cuivres de zone fondue que sur les cuivres d'origine après le même traitement thermique des échantillons. Ainsi, des fils de cuivre de zone fondue de 1 mm de diamètre, recuits à 800°C sous vide de 10^{-5} mm de mercure, sont constitués d'un empilement axial de cristaux ayant la section du fil et s'étendant sur une longueur de 1 à 2 mm; dans les mêmes conditions, les fils de cuivre de haute pureté (99,999 %) sont à petits grains et présentent plusieurs cristaux dans leur section. Cette augmentation de la vitesse de migration des joints en fonction de la pureté nous a conduit à étudier la recristallisation secondaire sur des cuivres de diverses origines purifiés par la méthode de la zone fondue ([1]). La pureté de ces cuivres est caractérisée dans cette Note par la valeur de la résistivité électrique relative, mesurée à la température de l'hélium liquide sur des fils de 1 mm de diamètre ($\rho_{He} = R_{4,2^\circ K}/R_{291^\circ K}$).

Après une réduction d'épaisseur de 96 % de l'épaisseur initiale, par laminage unidirectionnel à la température ambiante, les échantillons recristallisent entre 50 et 200°C. La texture de recristallisation primaire est constituée principalement de cristaux d'orientation (001) $[\bar{1}00]$, bien que des grains d'orientations variées soient observables par micrographie sur de nombreuses plages dans le cas des cuivres de zone fondue ([2]). On sait que cette texture primaire s'oppose au grossissement normal du grain et permet ainsi la croissance de gros cristaux secondaires par recuit à haute température ([3]). Ceux-ci sont obtenus par recuit sous vide des échantillons de 4/10 de millimètre d'épaisseur, sur une sole de graphite portée à 1050°C pendant 15 h environ. Leur orientation a été déterminée par diffraction des rayons X en retour (méthode de Laue). Nous avons pris en considération tous les grains secondaires, quelle que soit leur taille, pourvu que celle-ci soit suffisante pour permettre un pointage aisé du cristal aux rayons X.

Les orientations observées sur le cuivre de haute pureté (99,999 %, $\rho_{He} = 4,5 . 10^{-4}$) sont reportées dans la figure de pôles (001) de la figure 1. Nous avons aussi indiqué les pôles (001) de l'orientation idéale (001) [$\bar{1}$00], à laquelle nous assimilons les orientations des grains primaires. On remarque que les pôles se répartissent en groupes assez distincts traduisant l'existence de texture. Nous avons entouré d'un cercle les pôles correspondant à l'orientation du type (0$\bar{1}$3) [$\bar{1}$00]. On peut voir que ces cristaux secondaires ont un axe ⟨ 100 ⟩ commun avec les cristaux primaires (direction de laminage). Les réseaux des cristaux primaire et secondaire se superposent

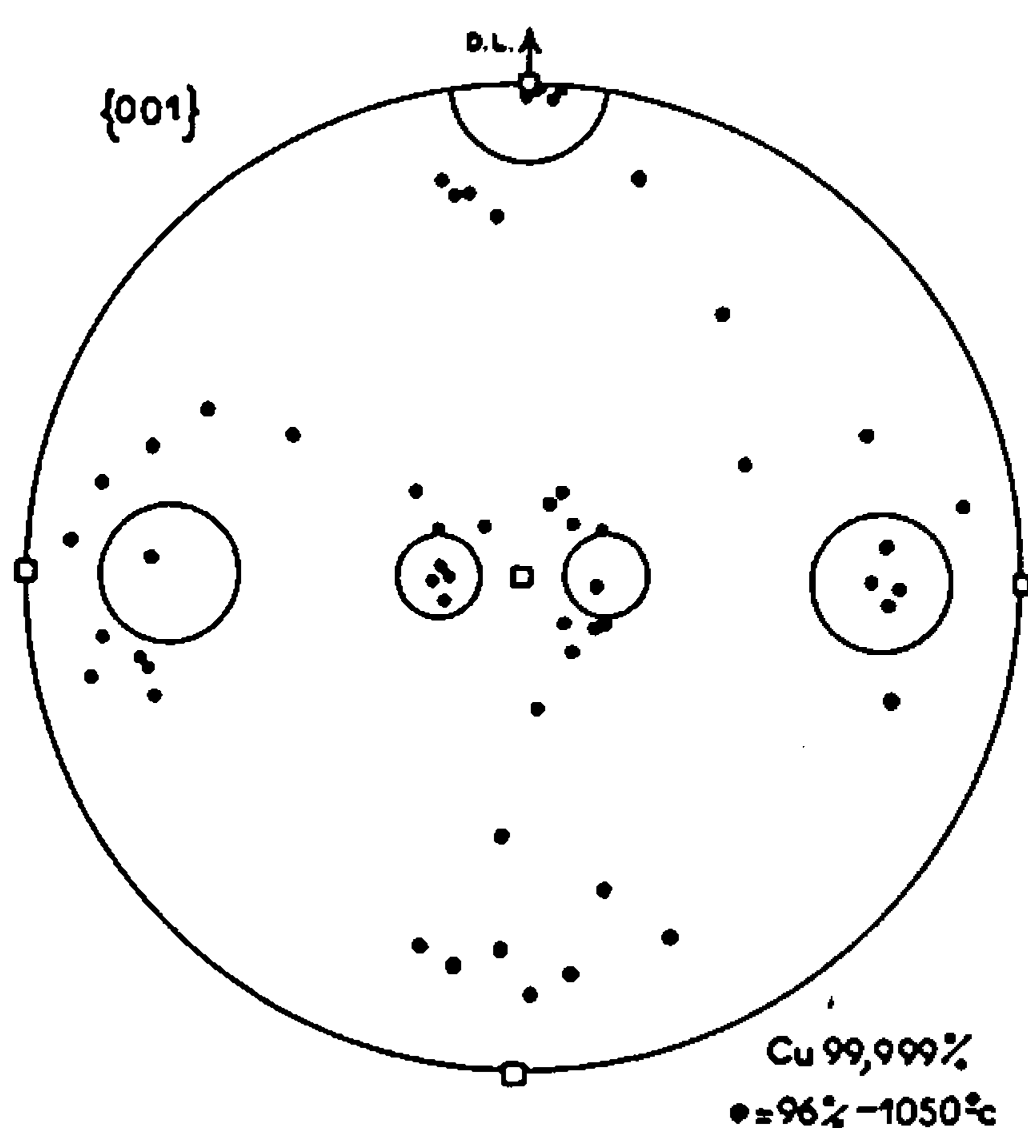


Fig. 1.

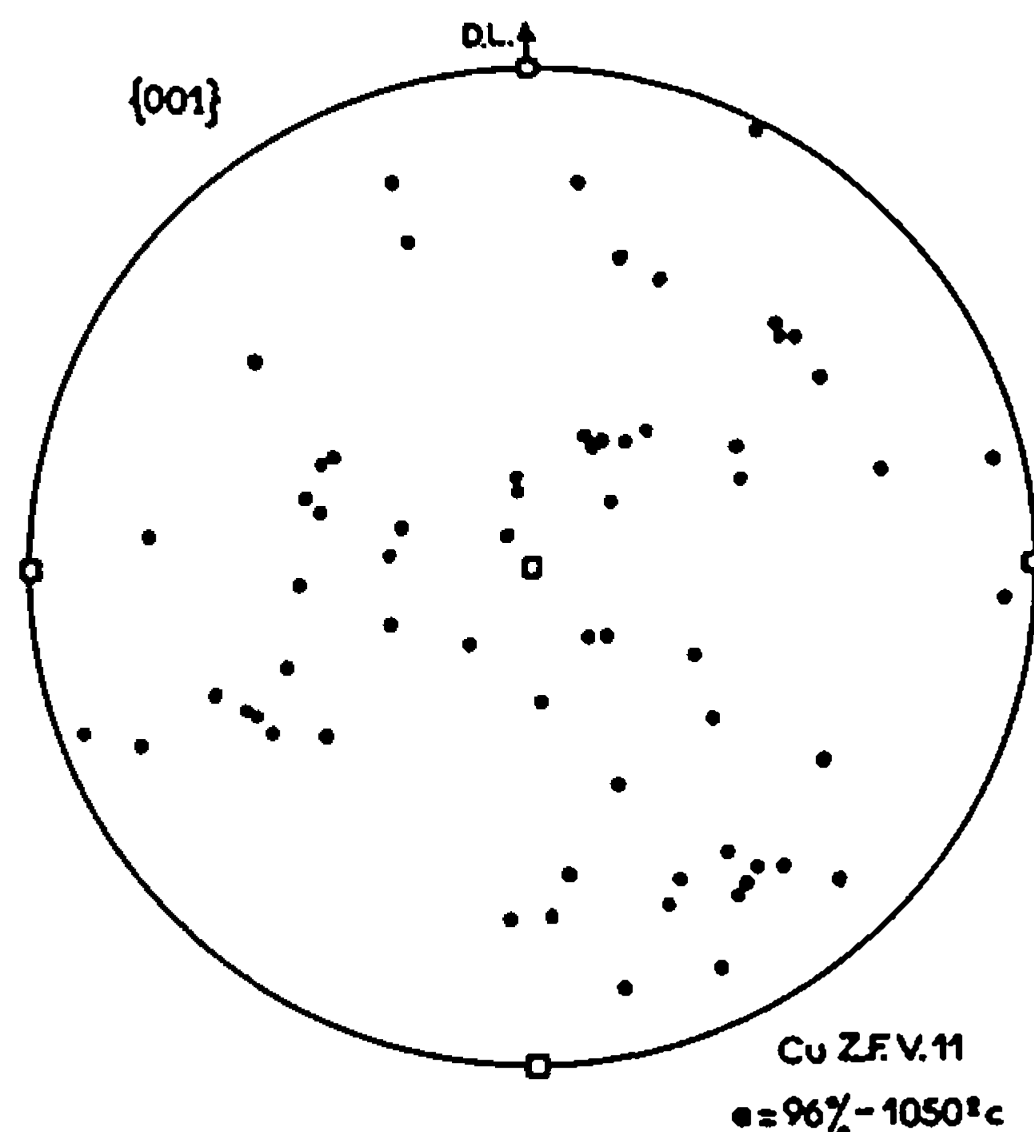


Fig. 2.

Fig. 1. — Figure de pôles (001) des cristaux secondaires du cuivre de haute pureté. Les cercles correspondent à l'orientation du type { 013 } ⟨ 100 ⟩. Les symboles □ représentent la texture idéale de la recristallisation primaire.

Fig. 2. — Figure de pôles (001) des cristaux secondaires du cuivre de zone fondue verticale Z. F. V. 11. Les symboles □ représentent la texture idéale de la recristallisation primaire.

alors par une rotation de 17 à 19° autour de cet axe. Les autres pôles correspondent à des cristaux qui ont tous (à l'exception de deux cristaux en position de macle), un axe ⟨ 111 ⟩ commun, à 10° près, avec les grains primaires, les angles de rotation les plus fréquents ayant une valeur moyenne de 22°. Nous avons représenté dans la figure 3 *a* un triangle stéréographique de l'orientation idéale (001) [$\bar{1}$00] des grains de recristallisation primaire, et nous y avons reporté le pôle du seul axe commun qui permet de superposer par le plus petit angle de rotation le réseau du cristal primaire idéal avec le réseau du cristal secondaire étudié (les axes relatifs aux cristaux maclés n'y figurent pas). Les positions des axes proches des pôles (100) et (111), ainsi que les valeurs des angles de rotation,

montrent que les cristaux secondaires du cuivre de haute pureté, forment des textures et proviennent de la migration des joints de grand angle à forte densité de coïncidence de sites ([4]). Ces textures sont connues et ont déjà été observées sur le cuivre O. F. H. C. [([4]), ([5])].

Les relations d'orientation des cristaux secondaires du cuivre O. F. H. C. purifié par zone fondue ($CuZF_3$, $\rho_{He} = 47 \cdot 10^{-4}$), sont semblables à celles obtenues pour le cuivre de haute pureté.

Par contre, dans le cas du cuivre de haute pureté, purifié par zone fondue verticale (Cu Z. F. V. 11, $\rho_{He} = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$), la figure de pôle (001) présente une dispersion des pôles importante, montrant que les cristaux secondaires s'écartent des textures observées pour le cuivre de haute pureté (*fig.* 2). Ainsi, on n'observe plus les orientations du type $(0\bar{1}3)[\bar{1}00]$, c'est-à-dire les relations d'orientation autour d'un axe commun voisin

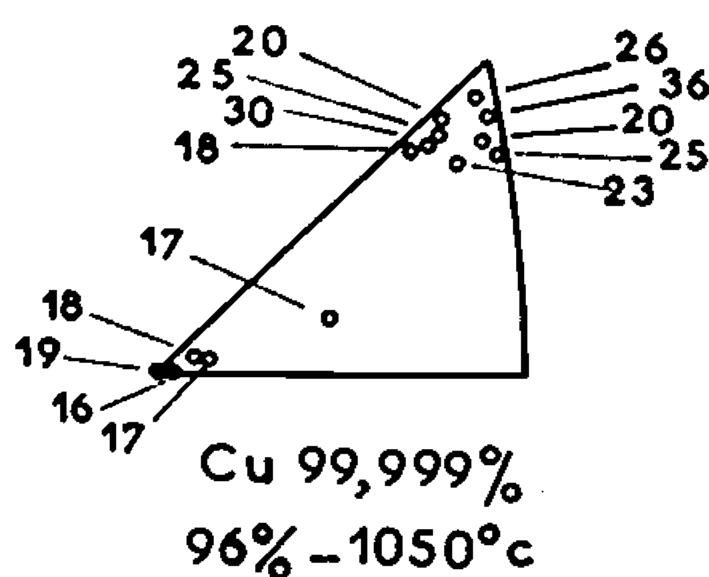


Fig. 3 *a*.

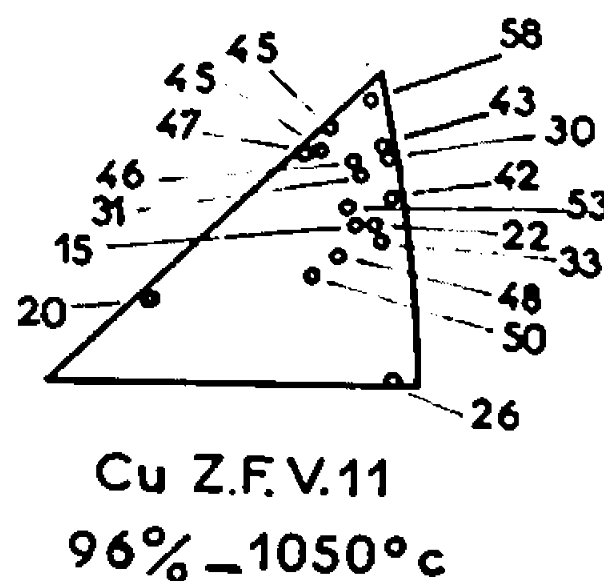


Fig. 3 *b*.

Fig. 3. — Pôles des axes de rotation permettant de passer avec la rotation minimale de l'orientation de la texture primaire de recristallisation (représentée par le triangle stéréographique) à l'orientation des cristaux secondaires.

Fig. 3 *a*. — Cuivre de haute pureté.

Fig. 3 *b*. — Cuivre de zone fondue verticale Z. F. V. 11.

de $\langle 100 \rangle$. D'autre part, les orientations des cristaux les plus gros se déduisent de l'orientation primaire idéale par des rotations autour d'axes qui se situent généralement assez loin des sommets du triangle stéréographique (*fig.* 3 *b*) (les axes des cristaux maclés n'ont pas été reportés). Sur l'ensemble des cristaux étudiés, un certain nombre seulement ont leur axe de rotation voisin d'un pôle (111). On remarquera de plus, que les angles de rotation s'étendent dans un domaine de valeurs plus grand que dans le cas du cuivre de haute pureté et peuvent correspondre, pour certains seulement, à des relations de coïncidence de sites autour d'un axe $\langle 111 \rangle$ (60°, densité de coïncidence : 1 atome sur 3; 38 ou 22°, 1 atome sur 7; 32 ou 28°, 1 atome sur 13; 47°, 1 atome sur 19).

Ainsi, la recristallisation secondaire du cuivre de zone fondue verticale donne lieu à une compétition de croissance entre des grains ayant des orientations diversifiées et des grains d'orientations privilégiées. Il est possible d'observer à haute température la présence simultanée de joints

quelconques et de joints à coïncidence de sites. Au contraire, avec le cuivre d'origine, seuls des cristaux d'orientations préférentielles se développent et les traces d'impuretés résiduelles entraînent la présence des seuls joints de coïncidence conformément aux hypothèses de Aust et Rutter (6). Le cuivre de zone fondue verticale, comparé au cuivre de haute pureté, se caractérise donc par un plus grand nombre d'orientations favorables à la croissance secondaire dans la texture primaire, et par une sélection de croissance faible à haute température conduisant à des orientations variées. Dans des expériences sur la croissance à haute température de grains de recristallisation dans des monocristaux striés, Aust, Ferran et Cizeron ont montré également un rôle identique de la pureté du cuivre dans les relations d'orientations entre ces cristaux (7).

(*) Séance du 11 septembre 1967.

(1) J. Le Héricy, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 129-157.
(2) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687 et 256, 1963, p. 1507; *Mém. scient. Rev. Métal.*, 1967 (sous presse).
(3) P. A. Beck et P. R. Sperry, *Trans. A. I. M. E.*, 180, 1949, p. 240.
(4) M. L. Kronberg et F. H. Wilson, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 501-514.
(5) M. Sharp et C. G. Dunn, *J. Metals*, 4, 1952, p. 42.
(6) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Ultra high purity metals*, American Society for Metals, 1961, p. 115.
(7) K. T. Aust, G. Ferran et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3595.

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polysulfures de propylène optiquement actifs par sélection asymétrique.* Note (*) de MM. **Nicolas Spassky** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Georges Champetier.

La polymérisation de sulfure de propylène amorcée par des systèmes à base de diéthylzinc et d'un alcool optiquement actif tel que le (+)-bornéol ou le (—)-menthol, permet de préparer des polymères possédant une activité optique importante. Le signe optique du polymère dépend de celui de l'alcool optiquement actif.

Nous avons signalé par ailleurs ([1]) la possibilité de préparer des polymères optiquement actifs par polymérisation de l'un des antipodes actifs du sulfure de propylène. Une autre possibilité pour l'obtention de polymères optiquement actifs consiste dans la polymérisation du monomère racémique par l'intermédiaire d'amorceurs asymétriques. Inoue, Furukawa et Tsuruta ([2]) l'ont appliquée en polymérisant l'oxyde de propylène racémique par des amorceurs à base de diéthylzinc et d'alcool optiquement actif, tel que (+)-bornéol et le (—)-menthol. Depuis, dans une série d'articles, Tsuruta et coll. [([3]), ([4]), ([5])] ont étudié les détails du mécanisme du contrôle stéréochimique de la polymérisation par ces types d'amorceurs.

Il a été montré ([3]) que dans le cas de la polymérisation par le système diéthylzinc-alcool (rapport molaire diéthylzinc/alcool = 0,5) les espèces actives sont essentiellement constituées par de l'alcoolate de zinc $Zn(OR)_2$.

L'application de cet amorceur au cas du sulfure de propylène nous a permis de préparer des polymères optiquement actifs dont le signe optique dépendait du signe de l'alcool asymétrique utilisé.

Technique expérimentale. — Le sulfure de propylène a été préparé à partir du carbonate de propylène par action du thiocyanate de potassium. Il a été rectifié sur colonne à bande tournante, séché sous vide sur hydrure de calcium et film de sodium et conservé en tubes scellés sous vide. Le toluène a été distillé puis séché sur hydrure de calcium et conservé sous vide. Le (+)-bornéol a été fourni par le laboratoire du Professeur Horeau, $[\alpha]_D^{20}$ + 33°,1 (éthanol). Le (—)-menthol est un produit commercial utilisé sans purification $[\alpha]_D^{22}$ — 50°,0 (éthanol). Le diéthylzinc, un produit commercial (« Orgmet ») dans l'heptane, a été purifié par distillation et conservé dans des tubes scellés sous vide. Le zinc a été dosé par la méthode classique à l'acide éthylène diamine tétracétique.

Les polymérisations ont été effectuées dans des appareils entièrement scellés sous vide. Après avoir séché l'alcool optiquement actif, on a introduit successivement le toluène et la solution de diéthylzinc par distillation sur paroi froide. La réaction a été poursuivie toute une nuit à température ordinaire. Puis, après avoir effectué un dégazage par l'intermédiaire d'un joint fragile, pour éliminer l'éthane dégagé, on a introduit le sulfure de propylène. En fin de polymérisation les produits volatils (monomère

non consommé et toluène) étaient distillés sous vide. Le polymère était redissous dans du benzène additionné d'un peu d'acide acétique, puis était précipité dans le méthanol.

L'activité optique était mesurée sur un polarimètre « Perkin-Elmer P 141 ».

Résultats expérimentaux. — Au cours de travaux précédents ([6]), l'un de nous a montré que le système diéthylzinc-eau était un excellent amorceur de la polymérisation du sulfure de propylène et qu'il donnait des polymères partiellement cristallins. D'une façon générale, les épisulfures sont bien plus réactifs que les époxydes lorsqu'on utilise ces amorceurs, et il en a été de même dans le cas des systèmes constitués par le diéthylzinc associé à des alcools optiquement actifs.

Les résultats rassemblés dans le tableau I permettent de voir qu'on peut obtenir de bons rendements par polymérisation pendant plusieurs jours à la température ordinaire, la conversion étant pratiquement complète au bout de 48 h si l'on opère à 70°C.

Tableau I.

Polymérisation du sulfure de propylène racémique par le système $ZnEt_2/ROH$ (rapport molaire 0,5) *en solution dans le toluène.*

N°	Température (°C).	Durée (jours).	Rendement (%).	$[\eta]$ (100 ml/g).	$[\alpha]_D^{22}$ (°) $CHCl_3$.	$[\alpha]_D^{22}$ (°) C_6H_6.	$[\alpha]_D^{22}$ (°) liq. monomère non consommé.
A. $ZnEt_2$/(+)-bornéol.							
DB 5	70	2	88	0,65	—15,4	—12,8	-
DB 6	Ordinaire	6	40	0,50	—26,7	—22,7	+4,4
DB 7	»	5	75	0,17	—15,6	—13,6	+2,6
B. $ZnEt_2$/(—)-menthol.							
LM 4	Ordinaire	3	3	-	+35,1	+33,0	—0,92
LM 5	»	9	45	0,72	+30,1	+20,6	-
LM 7	»	13	77	0,45	+37,7	+25,5	-

Proportion d'amorceur : 3 à 6 % du monomère en moles.
Viscosités mesurées dans le benzène à 25°.

Les polymères se présentent sous forme d'élastomères de masse moléculaire moyennement élevée. L'examen des résultats expérimentaux permet de faire les remarques suivantes. Tout d'abord, le pouvoir rotatoire des solutions de polymères est élevé et son signe optique est opposé à celui de l'alcool asymétrique utilisé. De plus, ce signe est le même dans le chloroforme et dans le benzène et les courbes de dispersion rotatoire sont analogues. D'autre part, le monomère non consommé possède une activité optique de signe opposé à celui des polymères, ce qui signifie qu'il s'est produit un enrichissement en énantiomère non sélectionné dans les conditions de polymérisation. L'action du centre actif asymétrique serait donc

de réagir d'une manière préférentielle avec l'un des antipodes optiques, ce qui a pour effet de dédoubler partiellement le sulfure de propylène racémique. Il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de relier les caractéristiques physiques des polymères avec les conditions de polymérisation. La question est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 16 août 1967.

([1]) N. Spassky et P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (à paraître).
([2]) S. Inoue, T. Tsuruta et J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 53, 1962, p. 215.
([3]) T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ischimori et N. Yoshida, *J. Polymer Sc.*, C 4, 1964, p. 267.
([4]) S. Inoue, T. Tsuruta et N. Yoshida, *Makromol. Chem.*, 74, 1964, p. 34.
([5]) S. Inoue, Y. Yokota, N. Yoshida et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 90, 1966, p. 131.
([6]) J. P. Machon et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 549.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dégradation thermique du sulfate de magnésium heptahydraté sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Mécanisme observé au-dessus de* 50 torr. Note (*) de M. **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

La dégradation thermique de $MgSO_4$, 7 H_2O soumis à des tensions de vapeur d'eau de 50 à 200 torr fournit successivement les hydrates en 6, 4, 2,5, 2 et 1 H_2O et le sel anhydre. La réhydratation de chacune de ces phases est étudiée et le diagramme pression-température est déterminé. Les deux formes polymorphiques α et β du dihydrate sont caractérisées par les valeurs numériques de leurs espacements relatifs d_{hkl}.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que la déshydratation du sulfate de magnésium heptahydraté, lorsqu'il est soumis à des tensions de vapeur d'eau inférieures à 40 torr, s'effectue en donnant successivement les hydrates en 6, 4, 2, 1 H_2O et le sel anhydre. Nous donnerons ici les résultats expérimentaux obtenus lorsqu'on provoque la dégradation thermique de $MgSO_4$, 7 H_2O en soumettant ce sel à des pressions allant de 50 à 200 torr.

Analyse par diffraction des rayons X, associée a l'analyse thermique différentielle (A. T. D.). — Ces deux méthodes sont appliquées simultanément à un échantillon unique placé dans une cellule chauffante. L'enregistrement type d'une courbe A. T. D. représenté figure 1 *a* et obtenu en soumettant le sel à une pression de vapeur d'eau de 112 torr et à une montée de température de 7°C/h montre l'apparition de six pics enthalpiques. D'autre part, le diffractogramme-balayage obtenu à l'aide du rayonnement Cu K_α signale que le développement de chaque pic est accompagné d'une transformation structurale qui correspond, à partir de l'heptahydrate, à la mise en place des phases B, C, D, E, F et H.

Analyse thermogravimétrique. — Les isobares obtenues en soumettant l'échantillon au programme de température exposé antérieurement (1) sont du type de celle représentée par la figure 1 *b*. Elles permettent de préciser que les degrés d'hydratation 6, 4, 2,5, 2, 1 et 0 correspondent respectivement aux paliers *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *h* du thermogramme et aux phases B, C, D, E, F et H caractérisées précédemment par diffraction des rayons X.

Le déroulement de cette thermolyse diffère, par les points suivants, de celui observé à basse pression :

1° A partir du tétrahydrate, on obtient, pour des pressions supérieures à 50 torr, non plus directement le dihydrate mais une phase intermédiaire à 2,5 H_2O dont la dégradation thermique aboutit successivement au dihydrate, au monohydrate et à l'anhydre.

2° La variété cristalline β du dihydrate, obtenue à partir de l'hydrate en 2,5 H_2O, bien que de structure voisine de la variété α obtenue à basse

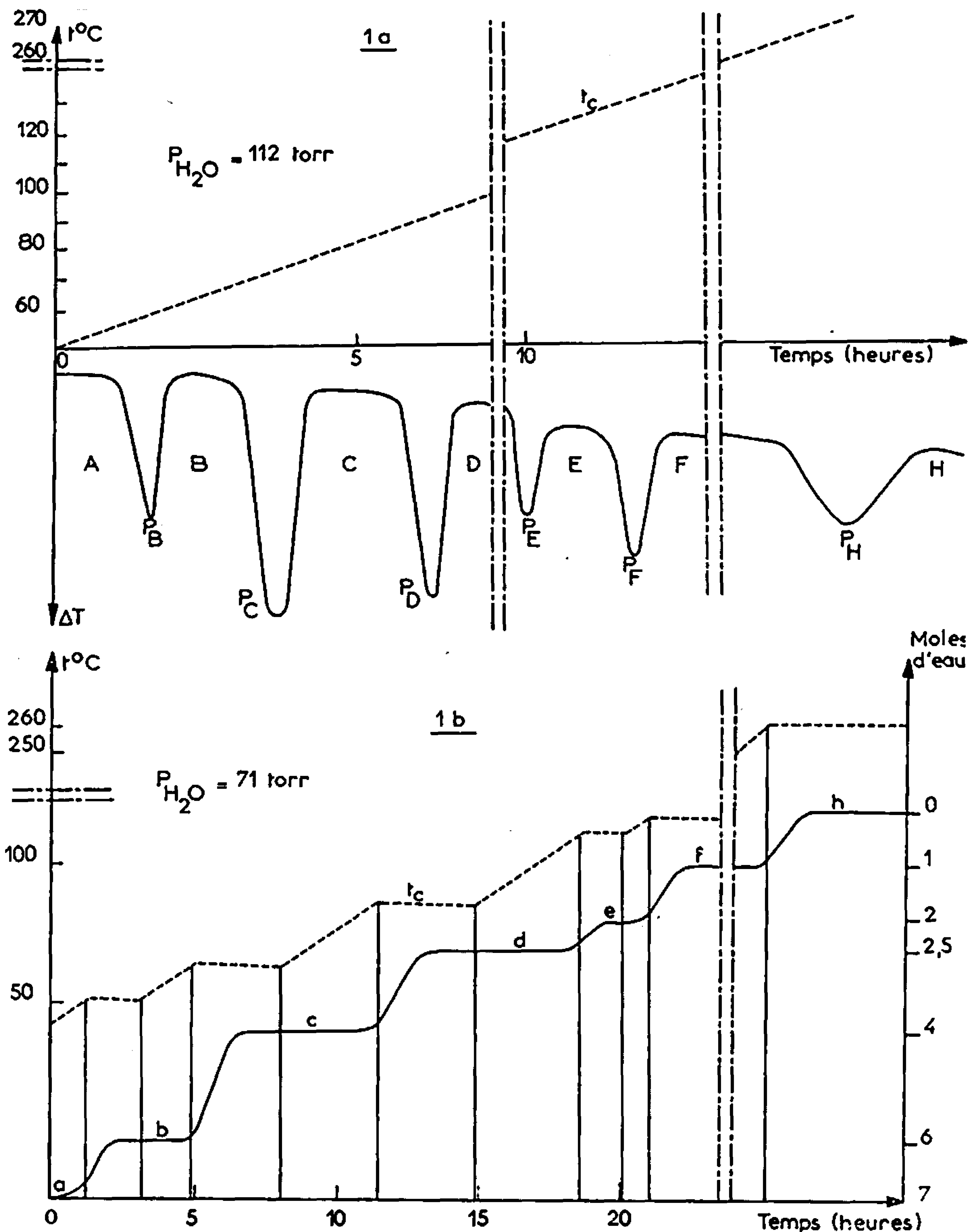


Fig. 1.

a. Courbe A. T. D. obtenue en montée linéaire de température pour une pression $p_{H_2O} = 112$ torr.

b. Thermogramme et programme de température correspondant ($p_{H_2O} = 71$ torr).

pression à partir du tétrahydrate, s'en distingue toutefois, comme le montrent les valeurs numériques des espacements relatifs d_{hkl} groupées dans le tableau ci-après. Elles furent déterminées sur un échantillon d'une granulométrie de 37-40 μ à l'aide du rayonnement Cu K_α et d'étalons de Cu et de KCl incorporés.

L'ensemble des résultats trouvés entre 50 et 200 torr conduit au tracé du diagramme pression-température de la figure 2 où sont représentées en traits pleins les limites des domaines d'existence des diverses phases

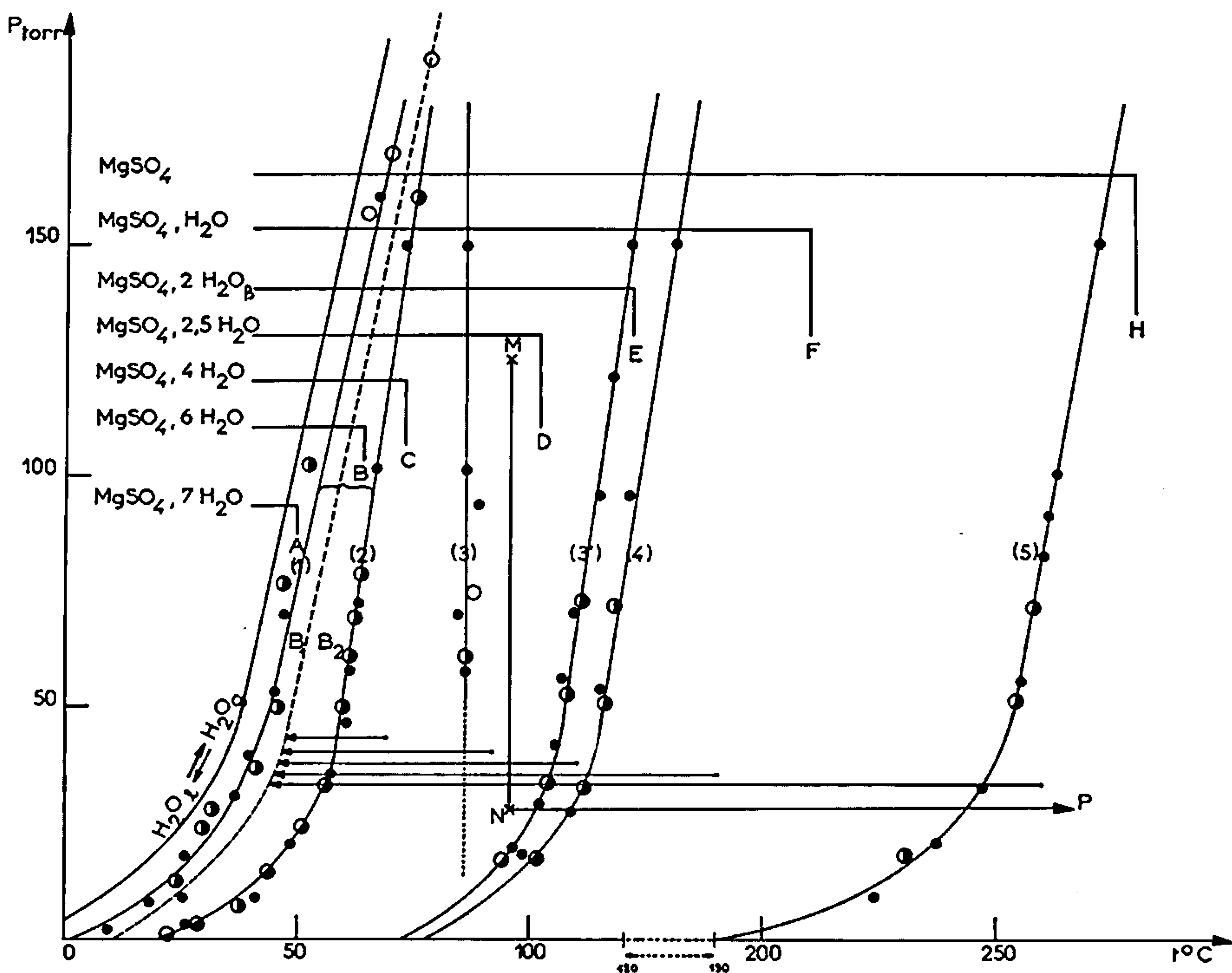


Fig. 2. — Diagramme pression-température où les courbes 1, 2, 3, 3′, 4 et 5 limitent les domaines d'existence des différentes phases observées en montée de température. La courbe en pointillés sur laquelle aboutissent les flèches, indique les résultats des réhydratations effectuées.

◑ Points expérimentaux obtenus en A. T. G.
● A. T. D.; Rayons X.

obtenues en montée linéaire de température. Comme nous l'avons indiqué à propos de l'étude effectuée à basse tension de vapeur d'eau ([1]), la plupart des courbes se prolongent au-delà du domaine de pression considéré. En effet, le long de chacune des courbes (1), (2) et (5), s'effectue la même transformation, quelle que soit la pression; d'autre part, si l'on fait

$MgSO_4, 2H_2O_\alpha$ ($p_{H_2O} < 50$ torr).

$\frac{I}{I_0}$.	d (obs) (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (obs) (Å).
20.....	7,15	30.....	3,25
30.....	5,51	100.....	3,101
80.....	4,42	10.....	2,970
90.....	4,25	30.....	2,841
40.....	3,92	50.....	2,725
40.....	3,74	20.....	2,630
20.....	3,43	10.....	2,488

$MgSO_4, 2H_2O_\beta$ ($p_{H_2O} > 50$ torr).

$\frac{I}{I_0}$.	d (obs) (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (obs) (Å).
25.....	7,07	20.....	3,76
20.....	6,62	8.....	3,46
15.....	5,51	8.....	3,39
80.....	4,39	8.....	3,28
25.....	4,28	100.....	3,118
20.....	4,01	15.....	2,978
20.....	3,96	60.....	2,817

parcourir à l'hydrate en 2,5 H_2O le trajet MN, cette phase qui demeure inchangée en N se déshydrate suivant le même mécanisme que celui observé aux pressions supérieures à 50 torr et se transforme en dihydrate puis en monohydrate sur le prolongement des courbes (3') et (4) obtenues à pression élevée. Seul, le franchissement de la courbe (3) conduit à des phases différentes suivant la valeur de la tension de vapeur d'eau.

Si l'on soumet l'anhydre ou chacun des divers hydrates à une descente linéaire de température, la réhydratation en 6 H_2O s'effectue sans passer par les phases intermédiaires et a lieu sur un faisceau très étroit de courbes schématisé en pointillés sur la figure 2. Chaque système étudié est donc imparfaitement réversible et il existe un chevauchement des divers domaines de stabilité et de métastabilité des phases anhydre et hydratées.

En tenant également compte des résultats obtenus précédemment [1], nous résumerons dans le tableau suivant, les états d'hydratation susceptibles d'exister, dans les divers domaines représentés figure 2 et désignés par les lettres A, B_1, B_2, C, D, E, F et H.

A.	B_1.	B_2.	C.	D.	E.	F.	H.
7							
	6	**6**					
		4	**4**				
		2,5	2,5	**2,5**			
		2 β	2 β	2 β	**2 β**		
		2 α	2 α	**2 α**	**2 α**		
		1	1	1	1	**1**	
		0	0	0	0	0	**0**

Les phases stables sont en caractères gras, les autres sont métastables dans les domaines indiqués.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) M. Lallemant et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2030.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de l'acide thiobarbiturique.* Note (*) de M[lle] **Marie-Reine Calas** et M. **Jacques Martinez**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide thiobarbiturique est le chef de file d'une série de composés employés pour leur action sur le système nerveux central. La comparaison des structures de cette série avec celles des produits dérivant de l'acide barbiturique ([1]), permettrait de résoudre certains problèmes d'ordre chimique ou pharmacodynamique.

Maille et groupe spatial. — Nous avons obtenu de bons cristaux par sublimation lente du produit à 180°C.

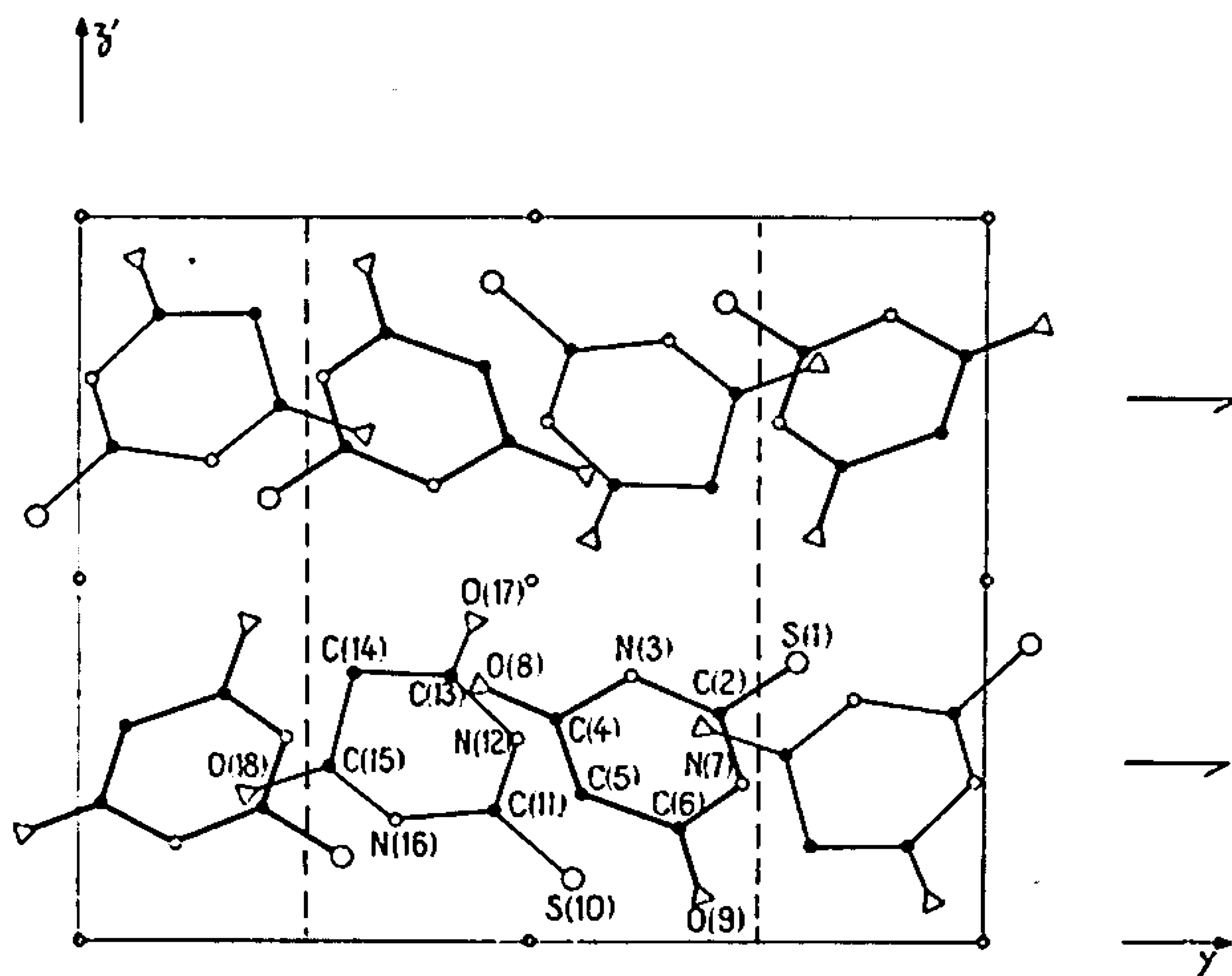


Fig. 1. — Projection suivant l'axe O*x*.

L'acide thiobarbiturique cristallise dans le système monoclinique : groupe spatial $P\,2_1/c$ avec 8 molécules par maille (2 molécules indépendantes) :

$$a = 8,45 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$b = 13,14 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 10,42 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$\beta = 92°70.$$

Détermination de la structure. — L'analyse des projections de la fonction de Patterson permet de placer assez facilement l'atome de

soufre de l'une des molécules, tandis qu'on obtient deux solutions vraisemblables pour l'autre atome de soufre. Il semblait très difficile de lever cette indétermination par cette méthode, d'autant plus que l'ordinateur que nous possédons ne permet pas de calculer des fonctions de Patterson tridimensionnelles.

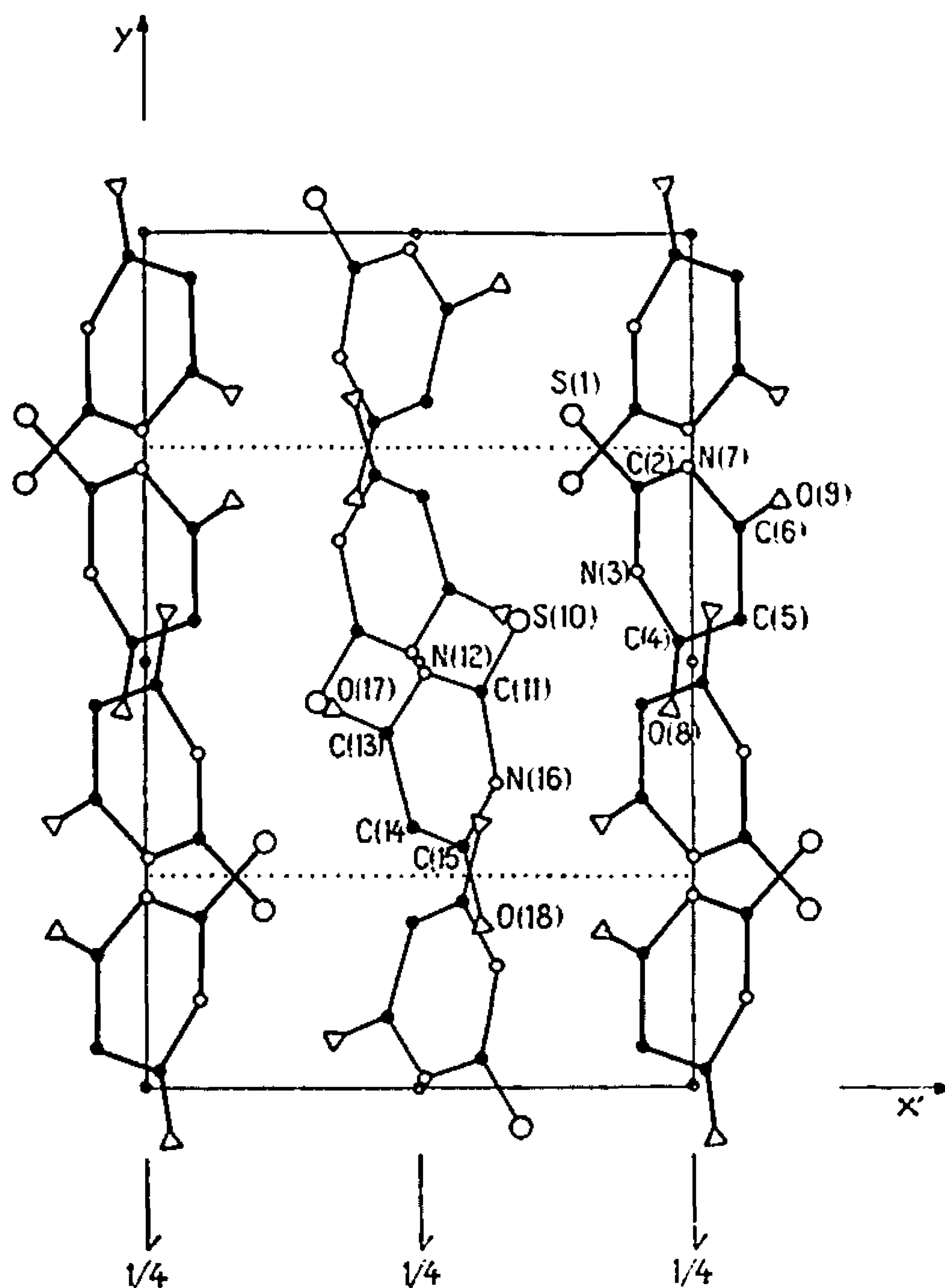


Fig. 2. — Projection suivant l'axe Oz.

La structure a pu être entièrement résolue par la méthode d'addition symbolique de Karle et Karle ([2]). Cette méthode permet de déterminer avec certitude les signes de 289 facteurs de structure. Ces signes sont suffisants pour déterminer les positions des 18 atomes constituant les deux molécules indépendantes. Les positions des atomes de soufre correspondent bien à une des solutions envisagées dans la première méthode.

Les différents atomes étant affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope, les résultats suivants (tableau I) ont été obtenus.

Dans l'état présent, la résolution de cette structure correspond à un facteur de reliabilité $R = 0,13$ pour toutes les taches observables.

TABLEAU I.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B. I.
S (1)	—0,2144	0,7913	0,3848	2,752
C (2)	—0,1035	0,7066	0,3187	2,076
N (3)	—0,1033	0,6072	0,3633	1,995
C (4)	—0,0225	0,5295	0,3066	2,482
C (5)	0,0918	0,5521	0,2017	3,323
C (6)	0,0855	0,6598	0,1515	2,323
N (7)	—0,0065	0,7285	0,2163	2,234
O (8)	—0,0388	0,4419	0,3495	3,535
O (9)	0,1592	0,6887	0,0588	3,023
S (10)	0,6820	0,5489	0,0865	2,493
C (11)	0,6094	0,4617	0,1800	2,124
N (12)	0,5076	0,4858	0,2801	2,394
C (13)	0,4429	0,4157	0,3641	2,107
C (14)	0,5040	0,3095	0,3617	2,967
C (15)	0,5858	0,2808	0,2381	2,362
N (16)	0,6407	0,3600	0,1621	2,089
O (17)	0,3472	0,4444	0,4425	3,070
O (18)	0,6106	0,1940	0,2042	3,116

Actuellement l'affinement tridimensionnel est poursuivi de façon à préciser les positions des différents atomes et pouvoir comparer l'hétérocycle de cette molécule avec son homologue, dans l'acide barbiturique.

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) W. BOLTON, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 166.
(2) J. KARLE et I. L. KARLE, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la composition particulaire de sept sels sulfonitriques cristallisés.* Note de M. **Pierre Vitse** (1), présentée par M. Paul Pascal.

La spectrographie de vibration de sept composés sulfonitriques a permis par comparaison avec des spectres de référence, de fixer leurs compositions particulaires qui sont les suivantes : D_1, $(NO_2^+)_4\,(HSO_4^-)_4\,(H_2SO_4)_7$; D_2, $(NO_2^+)\,(HSO_4^-)\,(H_2SO_4)$; Y, $(NO_2^+)_2\,(HS_2O_7^-)\,(HSO_4^-)$; X, $(NO_2^+)\,(HS_2O_7^-)$; W, $(NO_2^+)\,(HS_3O_{10}^-)$; Z, $(NO_2^+)_{16}\,(S_2O_7^=)\,(HS_2O_7^-)_4\,(HSO_4^-)_{10}$; J, $(NO_2^+)_2\,(S_2O_7^=)$.

Dans une Note précédente (2), j'ai montré l'existence de six composés sulfonitriques pauvres en eau qui ont été appelés respectivement D_1, D_2, Y, X, W et Z. Certains d'entre eux sont déjà connus avec certitude ainsi que leurs compositions particulaires. C'est le cas de D_2 (3), X [(4), (5)] et W (5). Par contre, D_1, Y et Z nécessitent une étude complète ainsi que J préparé par Milleu et où seul NO_2^+ a été mis en évidence par Raman des cristaux (6).

Dans aucun cas, la spectroscopie infrarouge n'a été utilisée. La présente Note a pour objet de définir par cette voie la composition particulaire des sept composés cristallisés cités et de signaler certains aspects caractéristiques de leurs spectres.

Ceux-ci ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer 337 » et d'une cellule commerciale à température réglable de — 180°C à l'ambiance. Les fenêtres étaient en chlorure d'argent et séparées par un joint de « téflon » de 7 μ. Les échantillons étaient introduits, liquides ou solides, dans la cellule en boîte à gants, puis traités thermiquement sous contrôle spectroscopique jusqu'à obtention de la meilleure cristallisation possible. Des impératifs expérimentaux inhérents à ces produits ont conduit à travailler sur les corps cristallisés eux-mêmes malgré les risques de diffusion du rayonnement.

La figure suivante est une reproduction de ces spectres.

Ils ont été comparés à ceux des six composés cristallisés suivants : N_2O_5, HNO_3, $HNO_3(H_2O)$, H_2SO_4, $H_2SO_4(H_2O)$ et $H_2S_2O_7$ qui ont été redéterminés. On s'est aussi référé aux spectres de diverses solutions.

Il y a plusieurs écritures possibles pour ces composés. *A priori* on est amené à concevoir les existences indépendantes de particules oxygénées de l'azote et du soufre. Les premières sont simples, les secondes sont assez complexes du fait de la possibilité d'enchaînement S—O—S.

Les particules oxygénées de l'azote ne peuvent être que NO_2^+, NO_3^- et HNO_3.

Les substances de référence en ont fourni les fréquences caractéristiques :

NO_2^+ : $\underline{3770}$ ($\nu_1 + \nu_3$), $\underline{2395}$ (ν_3), 1400 (ν_1 interdite), 515 (ν_2) en accord avec (7);

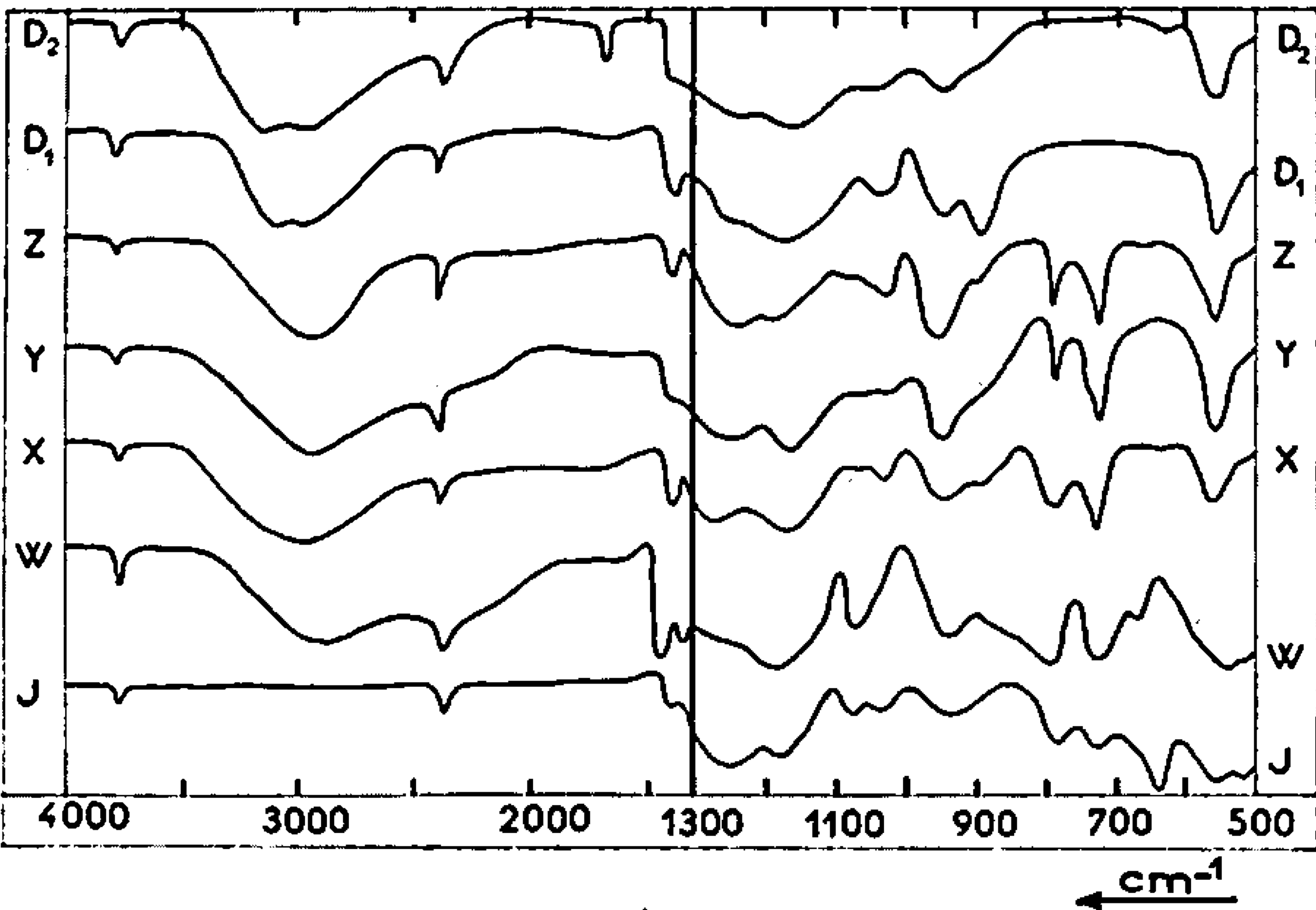
NO_3^- : 1375 (ν_3), 1030$_f$ (ν_1), $\underline{810}$ (ν_2), 730 (ν_4) en accord avec (8);

HNO_3 : 3 200 (ν_{OH}), <u>1680</u> (ν_4), 1300 (ν_1), 930 (ν_2) en accord avec ([9]) et l'étude de Raman liquide et infrarouge vapeur de ([10]).

A fin d'identification seules ont été utilisées les fréquences soulignées sans interférences avec les vibrations des particules sulfuriques.

On constate que les bandes à 2 395 et 3 770 de NO_2^+ sont partout présentes, que celles de NO_3^- à 810 est partout absente et que la bande de HNO_3 n'est détectable que dans D_2 où elle est d'intensité variable et toujours faible.

Ces seuls faits imposent les compositions particulaires indiquées dans le résumé, sauf peut-être pour D_2 qu'on peut encore écrire pour l'instant



$NO_2^+ HSO_4^- H_2SO_4$ ou $NO_2^+ HSO_4^-$, $H_2S_2O_7 H_2SO_4$, NHO_3, quoique un raisonnement chimique simple soit défavorable à la seconde.

Les particules oxygénées du soufre à caractériser dans les différents composés sont H_2SO_4, HSO_4^-, $HS_2O_7^-$, $HS_3O_{10}^-$ et $S_2O_7^=$.

Si les spectres de H_2SO_4 et HSO_4^- à l'état cristallisé sont connus ([11]) ainsi que celui de $S_2O_7^=$ (dans $K_2S_2O_7$), il n'en est pas de même des autres anions qui ont seulement été étudiés dans l'état liquide pour les compositions X et W. Le tableau suivant où est inclus J dont le spectre n'est qu'incomplètement connu ([6]) comble cette lacune. Cependant, seules les bandes jugées caractéristiques et libres de toute interférence sont étudiées :

$HS_2O_7^-$..........	X	726	742_{ep}	772_{ep}	783	840_{ff}	895	1040_f	1070	2960
HS_2O_{10}..........	W	725		798		870_{ep}			1075	2950
$S_2O_7^=$...........	J	728	742	770	790	850_{ff}		1035	1075	–

Ceci est à comparer avec :

$HS_2O_7^-$..........	X		702	799	860	910	1030	1077	–
$HS_3O_{10}^-$..........	W	725	743	808	–	–	1020	1062	–

obtenu pour X ([4]) et W ([5]) dans l'état liquide en Raman et avec

$S_2O_7^=$...........	738	775	790	850	–	1055	1097

obtenu dans $K_2S_2O_7$ cristallisé [Raman et infrarouge ([12])].

L'analyse de ces tableaux et de données de la littérature conduit aux attributions suivantes :

La vibration voisine de 730 ([13]) est attribuée à ν_7 (S—O—S); c'est un doublet dans X et J et une très belle bande peut-être avec un léger épaulement à 740 pour W, $HS_3O_{10}^-$.

La vibration voisine de 780 ([13]) est attribuable à ν_s(S—O—S), elle est aussi dédoublée pour $HS_2O_7^-$ et $S_2O_7^=$ et simple et belle pour $HS_3O_{10}^-$.

Les attributions des bandes entre 800 et 900 cm^{-1} sont plus délicates : 895 et $HS_2O_7^-$ est attribuable à ν_s(—OH), ce serait donc celle qui serait déplacée à 870 dans $HS_3O_{10}^-$, où elle n'est qu'un épaulement.

1060 et 1080 cm^{-1} ([12]) sont attribuées pour $S_2O_7^=$ à des vibrations de SO_3 terminal. On doit encore constater qu'il n'y a qu'une belle bande pour $HS_3O_{10}^-$.

Enfin, les bandes à 2 950 sont évidemment des vibrations ν_s(OH) fortement engagées dans des liaisons hydrogène.

On doit joindre à ceci les spectres connus de H_2SO_4 et $H_3O^+HSO_4^-$ ([11]) et redéterminés dans ce travail :

H_2SO_4................	920	1030	3010	(2500-3200)
HSO_4^-.................	890	1050	2900	(très large)

pour lesquels rien n'est détectable entre 700 et 800 (S—O—S). Ceci permet d'identifier D_1, D_2, Y et Z pour lesquels on observe :

D_1.............	–	–	890	1040	–	2960	3100
D_2.............	–	–	890	1040	–	2950	3160
Y.............	725-45	790	890	1035	1070_{tF}	2900	–
Z.............	725-45	790	890	1035	1070_{ep}	2900	–

D_1 et D_2 ne contiennent pas de groupements S—O—S et le reste du spectre est en accord respectivement avec les formes explicites


$(NO_2^+)(HSO_4^-)_4(H_2SO_4)_7$ et $(NO_2^+)(HSO_4^-)(H_2SO_4)$.

Y ne peut s'écrire que $(NO_2^+)_2(HS_2O_7^-)(HSO_4^-)$, cependant que Z obéit à la formule compliquée $(NO_2^+)_{16}(S_2O_7^=)(HS_2O_7^-)(HSO_4^-)_{10}$ normale cependant, si l'on se souvient que Z est très proche de Y et dans le domaine $HNO_3—N_2O_5—SO_3$ ([2]).

On note que cette étude met en évidence deux sels simples solvatés par H_2SO_4 qui stabilise ainsi $NO_2^+HSO_4^-$ qui ne peut exister seul à l'état solide. De plus, apparaissent des sels doubles et triples en anions autour du même cation NO_2^+.

Cette étude systématique de différents hydrogénosulfate, hydrogénopolysulfate et polysulfate de nitryle, permet de souligner les points les

plus caractéristiques de l'ion $HS_3O_{10}^-$: la bande unique très intense à 1075 cm^{-1}, l'épaulement à 870 et l'absence de toute bande à 895 cm^{-1}.

Enfin, des raisonnements purement chimiques basés soit sur la théorie des solvants de Brönsted, soit sur celle des sels fondus oxygénés, permettent de concevoir toutes ces compositions particulaires.

(1) Avec la collaboration de M. Michel Fournier.
(2) VITSE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 562.
(3) PASCARD, *Thèse*, Nancy, 1956.
(4) GERDING, STEEMAN et REVALLIER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 944.
(5) STEEMAN, *Thèse*, Amsterdam, 1953.
(6) MILLEN, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2606.
(7) HISATSUNE, DELVIN et WADA, *Spectrochimica Acta*, 18, 1962, p. 1641 et 2162.
(8) TERANISHI et DECIUS, *J. Chem. Phys.*, 22, n° 5, 1954, p. 893.
(9) MARCUS et FRESCO, *J. Chem. Soc.*, 27, 1957, p. 564.
(10) COHN, INGOLD et POOLE, *J. Chem. Soc*,. 1952, p. 4272.
(11) GIGUÈRE et SAVOIE, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 2467.
(12) WALRAFEN, IRISH et YOUNG, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 662.
(13) GILLESPIE et ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2496.

(*Laboratoire des Acides minéraux, associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de la cyclopentanone avec l'acide benzylidènecyanacétique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Schneider** et **Paul Cordier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'acide benzylidènecyanacétique se condense en milieu alcalin avec la cyclopentanone pour donner à côté d'une petite quantité d'acide nitrile δ-cétonique issu d'une réaction de Michäel équimoléculaire, un dérivé de condensation trimoléculaire instable, non isolé, donnant naissance à un acide nitrile δ-cétonique benzylidénique dont on a étudié les propriétés et les conditions d'hydrolyse.

Comparativement à l'étude faite par l'un de nous et M[lle] M. Meszaros [1] sur le comportement de la cyclohexanone vis-à-vis de l'acide benzylidènecyanacétique nous nous sommes proposé d'examiner le cas de la cyclopentanone.

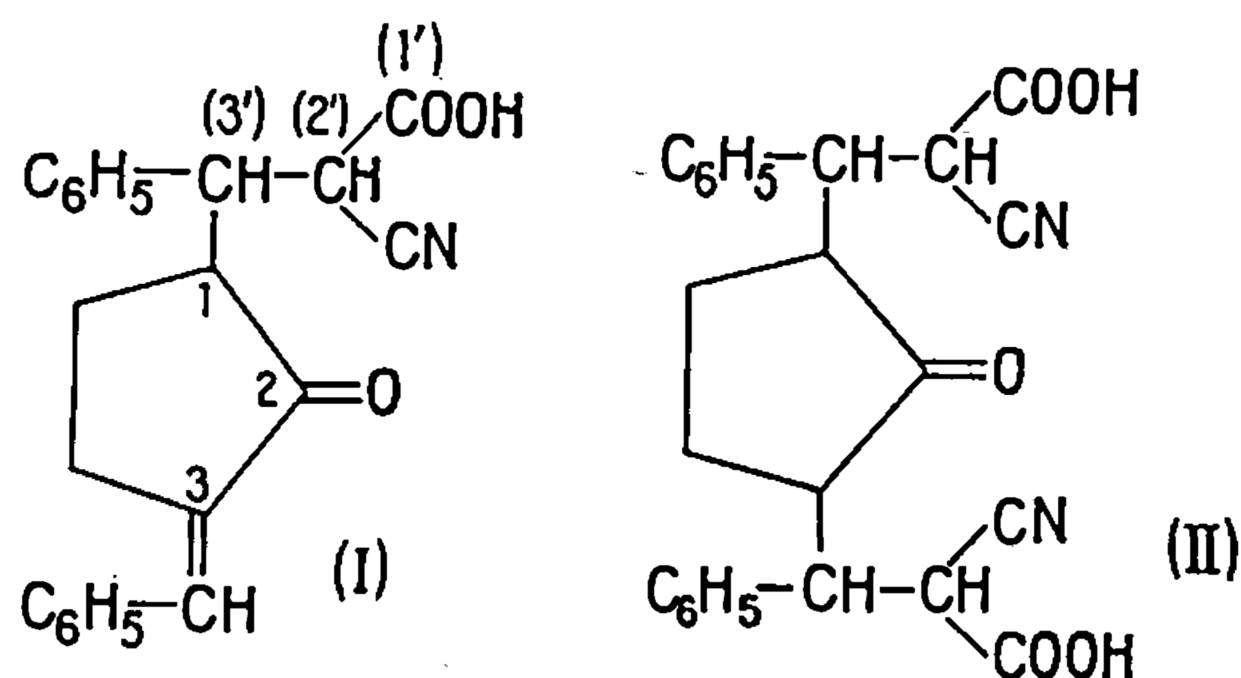
1. Nous avons constaté que la cyclopentanone se condense avec l'acide benzylidènecyanacétique en solution aqueuse alcaline (concentration en potasse libre : 1,5 %), le milieu étant abandonné à la température de + 2°C durant 24 h. Au bout de ce temps un précipité abondant se forme. Il est recueilli par filtration et trituré dans une solution chlorhydrique. Le mélange est traité par de l'éther, une fraction du produit reste insoluble. La phase éthérée est agitée avec une solution bicarbonatée, ce qui provoque la formation d'un abondant précipité d'un sel de potassium très peu soluble. Après séparation de l'éther, la suspension aqueuse est versée dans une solution chlorhydrique. Le produit acide obtenu, isolé, séché à la température ordinaire est purifié par traitement benzénique à froid, suivi d'une cristallisation en milieu hydroéthanolique.

La recherche de l'azote est positive. $F_{déc}$ 180°C. P. M. (acidimétrie) : trouvé, 346; théorie pour $C_{22}H_{19}O_3N$, 345. Analyse : calculé %, C 76,50; H 5,55; N 4,06; trouvé %, C 76,45; H 5,43; N 4,01.

Le spectre infrarouge montre la bande caractéristique du groupement —CN à 2 250 cm^{-1} et une double bande à 1700 et 1725 cm^{-1} due aux carbonyles cétonique et carboxylique.

La solution bicarbonatée très diluée réduit fortement le permanganate de potassium à 2 % avec formation d'aldéhyde benzoïque, réaction confirmant la présence d'un groupement benzylidénique.

Ces propriétés, l'analyse et l'examen spectral infrarouge nous permettent d'attribuer à ce corps la structure (I) d'une (phényl-3′ cyano-2′ propyloïque)-1 benzylidène-3 cyclopentanone-2.

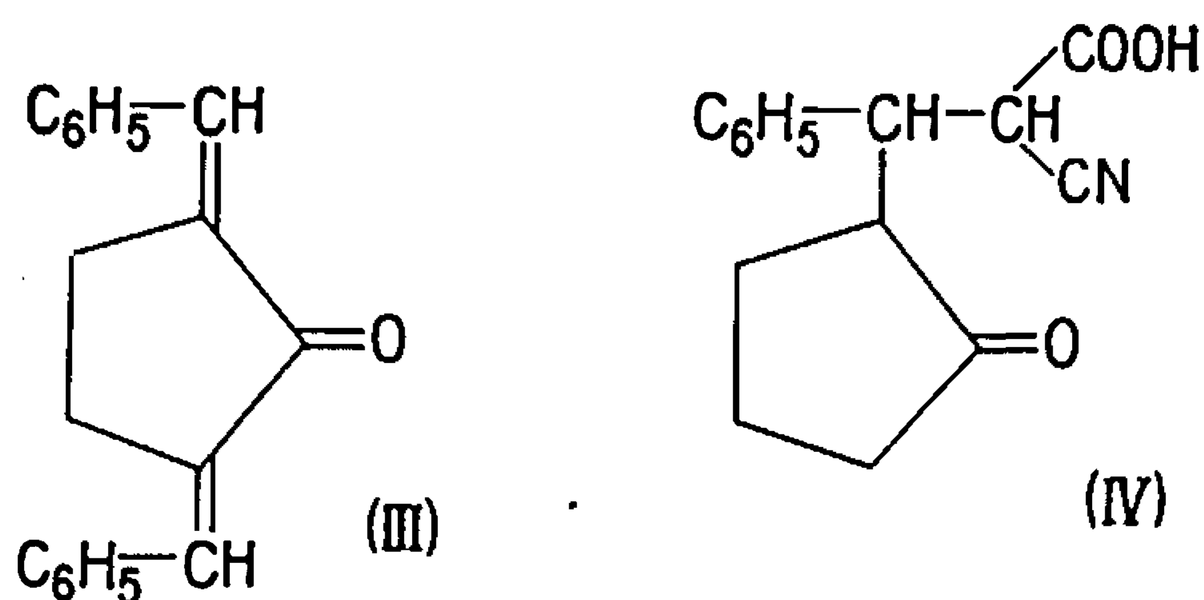


(I) (Phényl-3′ cyano-2′ propyloïque)-1 benzylidène-3 cyclopentanone-2.

(II) Di (Phényl-3′ cyano-2′ propyloïque)-1.3 cyclopentanone-2.

La formation de ce composé peut s'expliquer par une réaction double de Michäel entre deux molécules d'acide cyané éthylénique et une molécule de cétone donnant ainsi le diacide cyané cétonique (II), lequel en milieu alcalin subit une dégradation partielle selon une réaction du type rétro-Michäel avec formation de l'acide cyané cétonique éthylénique (I) et d'acide cyanacétique.

Le composé insoluble dans l'éther, séparé de l'acide cyané (I) a été identifié à la dibenzylidène-1.3 cyclopentanone-2 (III) signalée dans la littérature ([2]); on peut en concevoir la formation par dégradation totale en milieu alcalin selon une réaction du type rétro-Michäel de l'acide (I). En effet cet acide (I) dissous dans une solution de soude à 5 % et chauffé au bain-marie se transforme très rapidement en composé (III).



(III) Dibenzylidène-1.3 cyclopentanone-2.

(IV) (Phényl-3′ cyano-2′ propyloïque)-1 cyclopentanone-2.

La liqueur aqueuse alcaline séparée du premier précipité formé au cours de la condensation est versée dans une solution chlorhydrique. Il apparaît un précipité huileux; on épuise par l'éther, et la phase éthérée est traitée par une solution de bicarbonate de potassium à 10 % qui est ensuite versée dans une solution chlorhydrique. Le précipité résineux est isolé dans l'éther. La solution éthérée séparée donne par évaporation du solvant un résidu mou, incristallisable et très légèrement coloré.

Au bout de quelques jours l'addition d'oxyde d'isopropyle au produit donne un composé solide blanc. F_{lente} vers 170°C.

Ce composé est acide et contient de l'azote.

P. M. (acidimétrie) : trouvé, 259; théorie pour $C_{15}H_{15}O_3N$, 257. Analyse : calculé %, C 70,02; H 5,88; N 5,44; trouvé %, C 69,86; H 5,76; N 5,40.

L'analyse spectrale infrarouge montre la bande du groupement —CN à 2 250 cm^{-1}, du carbonyle cétonique à 1740 cm^{-1} et du carbonyle carboxylique à 1725 cm^{-1}. Toutes ces données s'accordent avec la structure d'un monoacide mononitrile cétonique provenant de la condensation équimoléculaire de la cyclopentanone avec l'acide benzylidènecyanacétique; ce composé (IV) est la (phényl-3′ cyano-2′ propyloïque)-1 cyclopentanone-2.

2. Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100°C durant 3 h, l'acide nitrile cétonique éthylénique (I) nous a donné, après élimination du mélange acide par évaporation sous vide, un résidu sirupeux brun qui par traitement par l'éther abandonne un composé cristallin neutre azoté F 225°C.

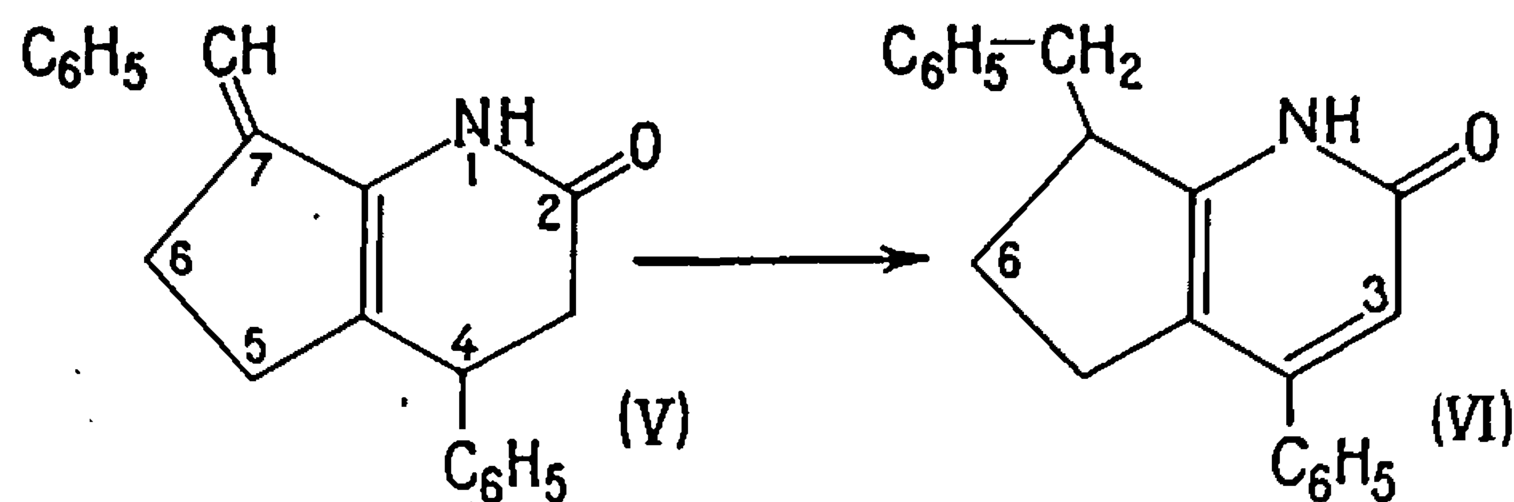
Ce corps présente en solution éthanolique une intense fluorescence bleue sous l'action des rayons ultraviolets et donne une forte coloration rouge avec le chlorure ferrique.

En solution éthanolique ou acétonique il ne réduit pas le permanganate de potassium à 2 %. Analyse pour $C_{21}H_{19}ON$: calculé %, C 83,69; H 6,35; N 4,65; trouvé %, C 83,53; H 6,18; N 4,56.

Le spectre infrarouge présente une bande à 3 320 cm^{-1} (—NH—) et deux bandes à 1600 et 1640 cm^{-1} (—CO—NH—, α, β-éthylénique).

Le spectre de R. M. N. montre, outre les signaux caractéristiques des différents groupes de protons un multiplet entre 1,85 et $2{,}30 \cdot 10^{-6}$ (—CH_2— en position 6) et un singulet à $6{,}55 \cdot 10^{-6}$ (1 proton en 3).

L'ensemble de ces résultats analytiques et spectrographiques nous incite à attribuer au composé isolé la structure (VI), benzyl-7 phényl-4 tétrahydro-1.2, 6.7-5 H-1 pyrindinone-2.



(V) Benzylidène-7, phényl-4 hexahydro-1.2, 3.4, 6.7-5 H-1 pyrindinone-2.

(VI) Benzyl-7, phényl-4 tétrahydro-1.2, 6.7-5 H-1 pyrindinone-2.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique il apparaît que l'acide (I) donnerait naissance, par décarboxylation, transformation du groupement nitrile en amide, suivies d'une cyclisation avec deshydra-

tation, à un composé intermédiaire (V). Ce corps, la benzylidène-7 phényl-4 hexahydro-1,2,3.4,6.7-5 H-1 pyrindinone-2 subirait dans les conditions expérimentales réalisées un réarrangement moléculaire par déplacement des doubles liaisons pour aboutir au dérivé (VI).

(*) Séance du 17 juillet 1967.

(1) P. Cordier et Mlle M. Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1125.

(2) Wallach, *Chem. Zbl.*, 1908, p. 639.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la sulfoéthylation des hydrazides cycliques.*
Note de MM. André Le Berre et Bernard Dumaitre, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les esters et amides de l'acide éthènesulfonique se fixent plus ou moins rapidement, en milieu alcoolique alcalin, sur les hydrazides cycliques, pour donner des composés sulfoéthylés à l'azote. L'acide lui-même ne réagit pas, mais son sulfochlorure se condense facilement, à condition d'opérer dans l'acide acétique, sur les hydrazides maléique et phtalique; il se forme les dérivés N-éthanesulfoniques, probablement par l'intermédiaire de corps thiadiaziniques.

Les composés éthènesulfoniques, 1, et plus particulièrement les esters, sont des agents commodes pour la sulfoéthylation de corps à hydrogène mobile ([1]). On s'est proposé d'étudier leur comportement vis-à-vis de quelques hydrazides cycliques, qui, sans être très réactifs, se condensent assez bien avec les corps à double liaison activée pour donner des dérivés N-alkylés ou N, N'-dialkylés, cycliques ou non, selon la nature de la fonction activante [([2]), ([3]), ([4])].

On a donc fait agir l'acide éthènesulfonique, 1 *a*, et quelques dérivés, esters, 1 *b*, *c* et *d*, et amides, 1 *e*, *f* et *g*, sur les hydrazides diéthylmalonique, maléique et phtalique, 2, et l'on a rapidement constaté que les différences de réactivité entre ces hydrazides et entre les divers corps éthènesulfoniques étaient importantes.

L'acide lui-même, 1 *a*, ne se condense sur aucun des hydrazides dans les conditions les plus habituelles pour ce type de réaction, c'est-à-dire chauffage des réactifs à l'ébullition de l'éthanol en présence d'un agent alcalin; il ne réagit pas, non plus, à des températures plus élevées au sein du nitrobenzène ou du diméthylformamide, qu'il soit libre ou sous forme de sel alcalin. Il en est de même avec l'éthènesulfonamide, 1 *e*. Au contraire, l'éthènesulfonate de phényle, 1 *d*, et l'éthènemorpholinosulfonamide, 1 *g* fournissent rapidement, dans les conditions précitées, avec les trois hydrazides utilisés, les dérivés N-sulfoéthylés correspondants, 3 *d* et *g*, 4 *d* et *g*, 5 *d* et *g*. La réaction a lieu également avec l'éthènediéthylsulfonamide, 1 *f*, et donne les composés N-alkylés attendus, 3 *f*, 4 *f* et 5 *f*, mais elle est très lente.

Les éthènesulfonates de méthyle et d'éthyle, 1 *b* et *c*, comme les corps dont il vient d'être question, ne réagissent pas sur les hydrazides en l'absence d'agent alcalin. Un milieu basique est naturellement peu indiqué pour utiliser des sulfonates d'alkyle; on s'est néanmoins placé dans les conditions qui se sont révélées bonnes précédemment, c'est-à-dire en milieu éthylique potassique. Avec les hydrazides diéthylmalonique et

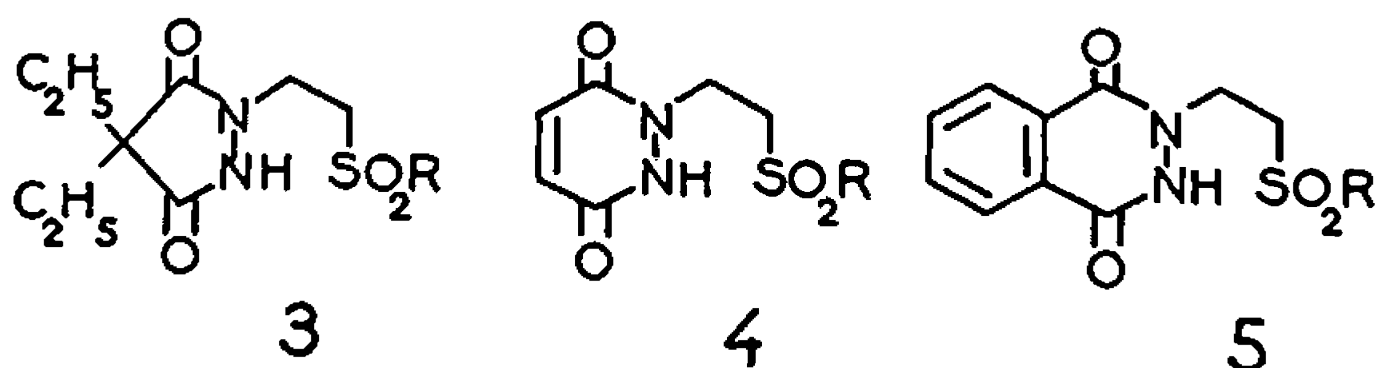
phtalique, on n'observe pas de condensation. Avec l'hydrazide maléique, par contre, l'addition à la double liaison est plus rapide que la solvolyse. Il se forme le N-éthanesulfonate de potassium correspondant, *4* (R = OK), par l'intermédiaire des esters sulfoniques, *4 b* et *c*, qui ne peuvent être

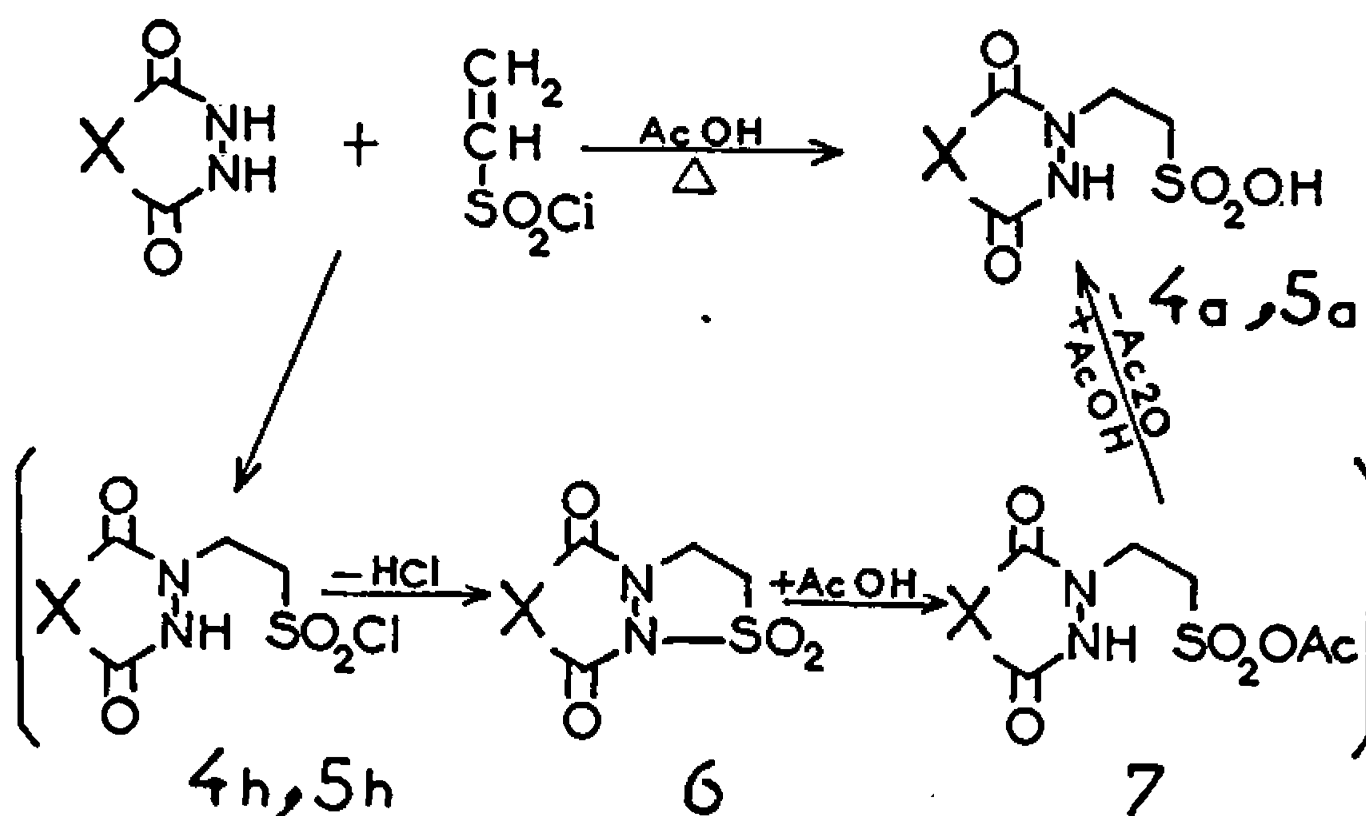
$CH_2{=}CH{-}SO_2R$ R = a : OH ; b : OCH_3 ; c : OC_2H_5 ; d : OC_6H_5 ; e : NH_2 ; f : $N(C_2H_5)_2$; g : N-morpholino ; h : Cl

1

X = $(C_2H_5)_2C{=}$; –CH=CH– ; C_6H_4

2





Dérivés de la diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5 :

(*d*) (phénoxysulfonyl-2 éthyl)-1, $C_{15}H_{20}N_2O_5S$, prismes (acétate d'éthyle), F_{inst} 98°.
(*f*) (N-diéthylsulfonamido-2 éthyl-1), $C_{13}H_{25}N_3O_4S$, aiguilles (acétate d'éthyle), F_{inst} 115°.
(*g*) (N-morpholinosulfonamido-2 éthyl)-1, $C_{13}H_{23}N_3O_5S$, aiguilles (méthanol), F_{inst} 160°.

Dérivés de la dihydro-1.2 pyridazinedione-3.6 :

(*a*) (sulfo-2 éthyl)-1, $C_6H_8N_2O_5S$, prismes (acide acétique), F_{inst} 295°.
(*d*) (phénoxysulfonyl-2 éthyl)-1, $C_{12}H_{12}N_2O_5S$, écailles (éthanol), F_{inst} 150°.
(*f*) (N-diéthylsulfonamido-2 éthyl)-1, $C_{10}H_{17}N_3O_4S$, écailles (éthanol), F_{inst} 216°.
(*g*) (N-morpholinosulfonamido-2 éthyl)-1, $C_{10}H_{15}N_3O_5S$, aiguilles (eau), F_{inst} 180°.

Dérivés de la dihydro-2.3 phtalazinedione-1.4 :

(*a*) (sulfo-2 éthyl)-2, $C_{10}H_{10}N_2O_5S$, aiguilles (acide acétique), F_{inst} 279°.
(*d*) (phénoxysulfonyl-2 éthyl)-2, $C_{16}H_{14}N_2O_5S$, aiguilles (éthanol), F_{inst} 168°.
(*f*) (N-diéthylsulfonamido-2 éthyl)-2, $C_{14}H_{19}N_3O_4S$, bâtonnets (acétate d'éthyle), F_{inst} 148°.
(*g*) (N-morpholinosulfonamido-2 éthyl)-2, $C_{14}H_{17}N_3O_5S$, aiguilles (éthanol), F_{inst} 196°.

isolés, mais sont indéniablement formés puisque l'éthènesulfonate de potassium ne réagit pas.

Notons que, dans aucun cas, en présence d'un excès de réactif éthènesulfonique, il n'a été isolé de dérivé disulfoéthylé.

On a utilisé ensuite un autre réactif éthènesulfonique simple, le sulfochlorure 1 *h*, afin de réaliser une double condensation, comme avec les chlorures d'acides carboxyliques α, β-insaturés ([10]), pour obtenir des composés thiadiaziniques, 6. En fait, si la formation intermédiaire de tels hétérocycles nous paraît probable, il n'a pas été possible de les isoler.

Quand on chauffe un hydrazide cyclique et le sulfochlorure, 1 *h*, en l'absence de solvant ou dans le dioxane, le xylène, le nitrobenzène ou le diméthylformamide anhydres, il se produit surtout une dégradation des réactifs. Il faut opérer dans l'acide acétique bouillant pour observer une réaction nette, celle-ci est alors rapide, sauf dans le cas de l'hydrazide diéthylmaléique qui reste pratiquement inaltéré. Les produits obtenus, toutefois, sont les dérivés N-éthanesulfoniques des hydrazides maléique et phtalique, 4 *a* et 5 *a*, correspondant à une addition, non du sulfochlorure, 1 *h*, mais de l'acide libre, 1 *a*,

Or, l'acide éthènesulfonique, 1 *a*, ne se condense pas plus sur les hydrazides cycliques dans ces conditions que dans les précédentes. De plus, la formation des composés N-éthanesulfoniques, 4 *a* et 5 *a*, est à peine plus lente dans l'acide acétique anhydre que dans l'acide acétique ordinaire. Enfin, on vérifie que l'éthènesulfochlorure, 1 *h*, ne réagit pratiquement pas avec l'acide acétique anhydre pendant le même temps.

Il y a donc une réaction du solvant acide acétique sur un composé intermédiaire tel le N-éthanesulfochlorure, 4 *h* ou 5 *h*, formé dans un premier temps par addition de l'hydrazide à la double liaison activée. Mais celui-ci ne doit guère être plus réactif vis-à-vis de l'acide acétique que l'éthènesulfochlorure lui-même. Plus vraisemblablement, l'acide attaque le dérivé cyclisé thiadiazinique, 6, formé ensuite. On aurait alors le processus suivant : ouverture du cycle thiadiazinique, 6, et formation d'un anhydride mixte sulfoacétique, 7, qui réagit à son tour sur l'acide acétique pour donner les composés N-éthanesulfonique, 4 *a* et 5 *a*, et de l'anhydride acétique.

Ces acides sulfoniques, dérivés des hydrazides maléique et phtalique, 4 *a* et 5 *a*, fournissent aisément des sels bien cristallisés avec les bases alcalines ou organiques, mais on n'a pas obtenu d'autres dérivés. On a tenté, notamment, de préparer les sulfochlorures correspondants, 4 *h* et 5 *h*, afin de les utiliser comme matières premières pour d'autres synthèses et, en particulier, pour les cycliser en composés thiadiaziniques, 6, mais sans succès.

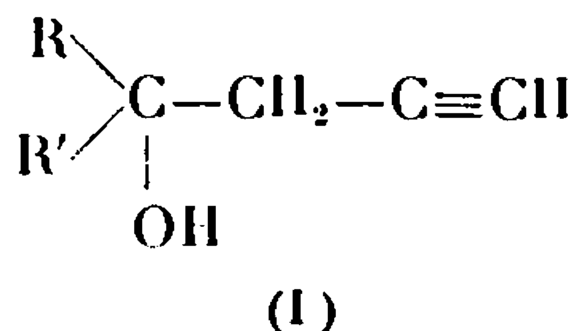
Les structures attribuées aux composés obtenus sont compatibles avec leurs propriétés spectrales (ultraviolet et R. M. N.).

(1) H. DISTLER, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 4, 1965, p. 300.
(2) H. FEUER et R. HARMETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5877; H. FEUER, G. B. SILBERMAN et H. P. ANGSTADT, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 2081.
(3) G. ZINNER, *Arch. Pharm.*, 299, 1966, p. 312.
(4) (*a*) A. LE BERRE, M. DORMOY et J. GODIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1872; (*b*) A. LE BERRE et J. GODIN, *Ibid.*, 263, série C, 1966, p. 297.

(*Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

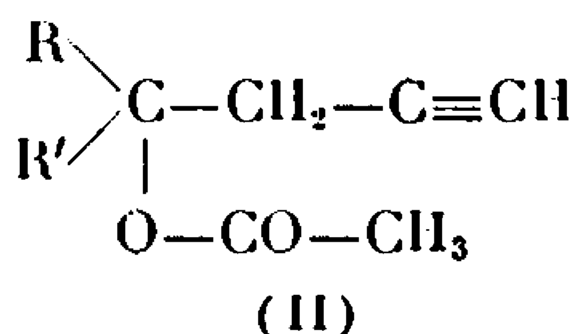
CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption dans l'infrarouge de propargyl-carbinols tertiaires.* Note (*) de MM. **Dominique Plouin** et **René Glénat**, transmise par M. Georges Champetier.

Au cours d'une série de travaux, non encore publiés ([1]), concernant la transposition en composés carbonylés non saturés, d'alcools acétyléniques vrais, nous avons préparé des propargyl-carbinols :



(I)

ainsi que leurs acétates :



(II)

Les résultats concernant l'absorption dans l'infrarouge de molécules acétyléniques complexes figurent en nombre relativement restreint dans la littérature et aucun ne concerne les alcools (I). Nous avons, en conséquence, enregistré leurs spectres, et comparé les bandes principales à celles présentées par les acétates (II).

Alcools (I).	ν(OH). Position (cm⁻¹).	ν(≡C—C). Position (cm⁻¹).	ν(C≡C). Position (cm⁻¹).	δ(≡C—H). Position (cm⁻¹).
$R = R' = CH_3$	3 390 (F)	3 302 (TF)	2 118 (f)	637 (TF)
$R = CH_3$, $R' = C_2H_5$	3 410 »	3 302 »	2 117 »	» »
$R = CH_3$, $R' =$ iso-C_3H_7	3 446 »	3 304 »	2 113 (m)	» »
$R = CH_3$, $R' =$ iso-C_4H_9	3 425 »	3 308 »	2 118 »	» »
$R = CH_3$, $R' =$ tert.C_4H_9	3 480 »	3 303 »	2 114 (f)	» »
$R = R' = C_2H_5$	3 445 »	3 300 »	2 118 »	» »
$R = R' = C_3H_7$	3 425 »	3 304 »	2 118 »	» »
R (R')C< = Cyclopentylidène	3 425 (TF)	3 300 »	2 113 »	» »
R (R')C< = Cyclohexylidène	3 430 (F)	3 280 »	2 107 (tf)	» »
$R = CH_3$, $R' = C_6H_5$	3 435 »	3 297 »	2 119 (f)	» »

Nous avons utilisé un spectrographe « Perkin-Elmer n° 521 » qui permet une précision de $\pm$ 0,5 cm^{-1} dans la région 4 000-250 cm^{-1}. Les spectres ont été enregistrés pour des composés purs, sous forme de films liquides de 6 μ d'épaisseur placés dans une cellule à parois de KBr.

Le tableau ci-dessus résume les résultats obtenus pour les bandes caractéristiques ν(OH), ν(C≡C), ν(≡C—H) et δ(≡C—H) des alcools (I). Les

sigles habituels : tf (très faible), f (faible), m (moyenne), F (forte), TF (très forte) désignent l'intensité des bandes d'absorption dont la disposition est indiquée en cm^{-1}.

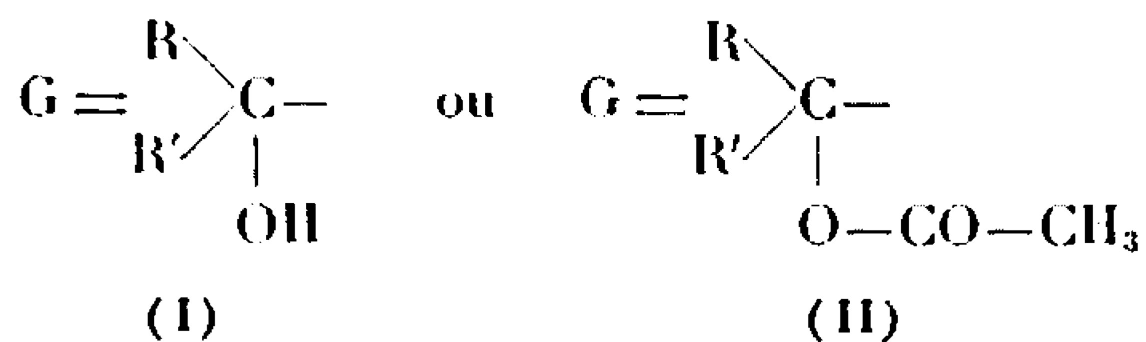
1. *Bande* ν(OH). — Très large et très intense dans les spectres de tous les alcools examinés, située entre 3 390 et 3 480 cm^{-1} cette bande, comme pour les éthynyl-carbinols étudiés antérieurement ([1]), peut traduire en ce cas également une association intermoléculaire du type polymérique.

2. *Bande* $\nu(\equiv C-H)$. — Cette bande, très fine et intense, contigue à ν(OH), est située entre 3 280 et 3 308 cm^{-1}, comme les travaux antérieurs ([1]) permettaient de le prévoir. De plus, on relève, du côté des basses fréquences un épaulement ($0 \leqq \Delta\nu \leqq 8\ cm^{-1}$) qui peut être attribué ([2]) à la combinaison du premier harmonique de $\delta(\equiv C-H)$ (situé près de 1250 cm^{-1}) et de $\nu(C\equiv C)$. Les spectres des acétates (II), quant à eux, montrent une bande $\nu(\equiv CH)$ dont la fréquence est inférieure à celle de l'alcool (I) correspondant ($0 \leqq \Delta\nu \leqq 18\ cm^{-1}$).

3. *Bande* $\nu(C\equiv C)$. — Comme l'a montré Wotiz ([3]) les groupements acétyléniques monosubstitués provoquent une absorption dans la zone 2100-2140 cm^{-1}; c'est ce que confirment nos résultats. On note par ailleurs pour les acétates, dans cette région, une bande de fréquence légèrement supérieure ($0 \leqq \Delta\nu \leqq 4\ cm^{-1}$) à celle des alcools correspondants. On peut attribuer ([2]) cet effet hypsochrome à :

— un effet inductif ou de résonance des groupements voisins de $-C\equiv CH$;

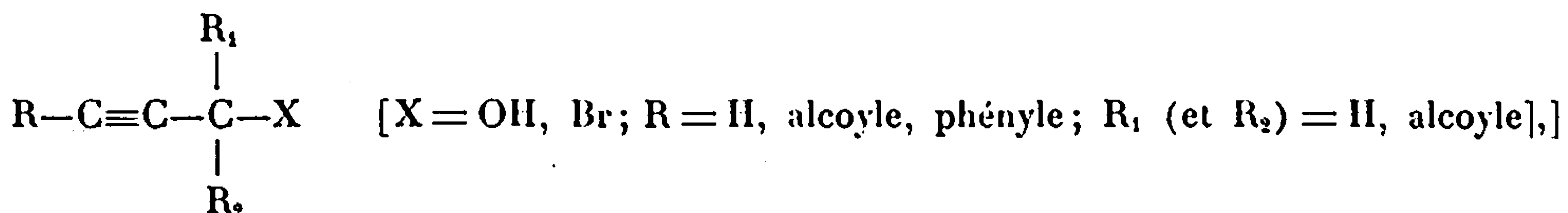
— une interaction électrostatique entre les électrons π du système acétylénique et un atome polaire dans le groupement $G-C-C\equiv C-H$, variable selon la nature de G. Dans le cas présent :



4. *Bande* $\nu(C-C\equiv)$. — Cette fréquence fondamentale se situe en général entre 900 et 960 cm^{-1} ([2]) : pour le propyne en phase vapeur, elle est localisée à 928 cm^{-1} et pour le propynol à 902 cm^{-1}. Les spectres des alcools (I) présentent dans cette zone trois bandes variables en intensité et position entre 900 et 1000 cm^{-1}; par contre, pour les acétates (II), il n'existe qu'une bande dont la fréquence est 950 cm^{-1}, d'intensité variable, qui peut être attribuée à ce mode de vibration.

5. *Bande* $\delta(\equiv C-H)$. — La plupart des composés acétyléniques vrais présentent, dans la région 610-680 cm^{-1}, une ou deux bandes généralement très intenses ([2]). Pour notre part, nous relevons sur tous les spectres tant des alcools que des acétates, une seule bande très intense à 637 cm^{-1} qui peut donc être attribuée à cette vibration de déformation.

6. *Région des* 1700 cm^{-1}. — Wotiz (4) a signalé une absorption sélective dans cette zone, des composés :



absorption que nous retrouvons pour les alcools (I) sous forme d'une bande assez large dont le maximum se situe entre 1690 et 1706 cm^{-1}, et dont l'intensité maximale reste faible par rapport à celle des autres bandes. Pas plus que les auteurs antérieurs nous ne pouvons proposer une assignation précise à cette absorption.

(*) Séance du 16 août 1967.
(1) R. Heilmann, P. Traynard et R. Glénat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2953.
(2) R. A. Nyquist et W. J. Potts, *Spectrochem. Acta*, 16, 1960, p. 419.
(3) J. H. Wotiz et F. A. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3441.
(4) J. H. Wotiz, F. A. Miller et R. J. Palchak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5055.
(5) D. Plouin, R. Glénat et R. Heilmann, *Ann. Chim.*, 2, 1967 (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine universitaire,
Saint-Martin-d'Hères, Isère.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale systématique de la conductivité des solutions concentrées d'halogénures alcalins à 25°C, sous la pression atmosphérique.* Note (*) de MM. **Jean Molenat** et **Jean Salvinien**, transmise par M. Georges Champetier.

Cette étude systématique fait partie d'un ensemble de recherches expérimentales dont le but est d'apporter des renseignements aussi

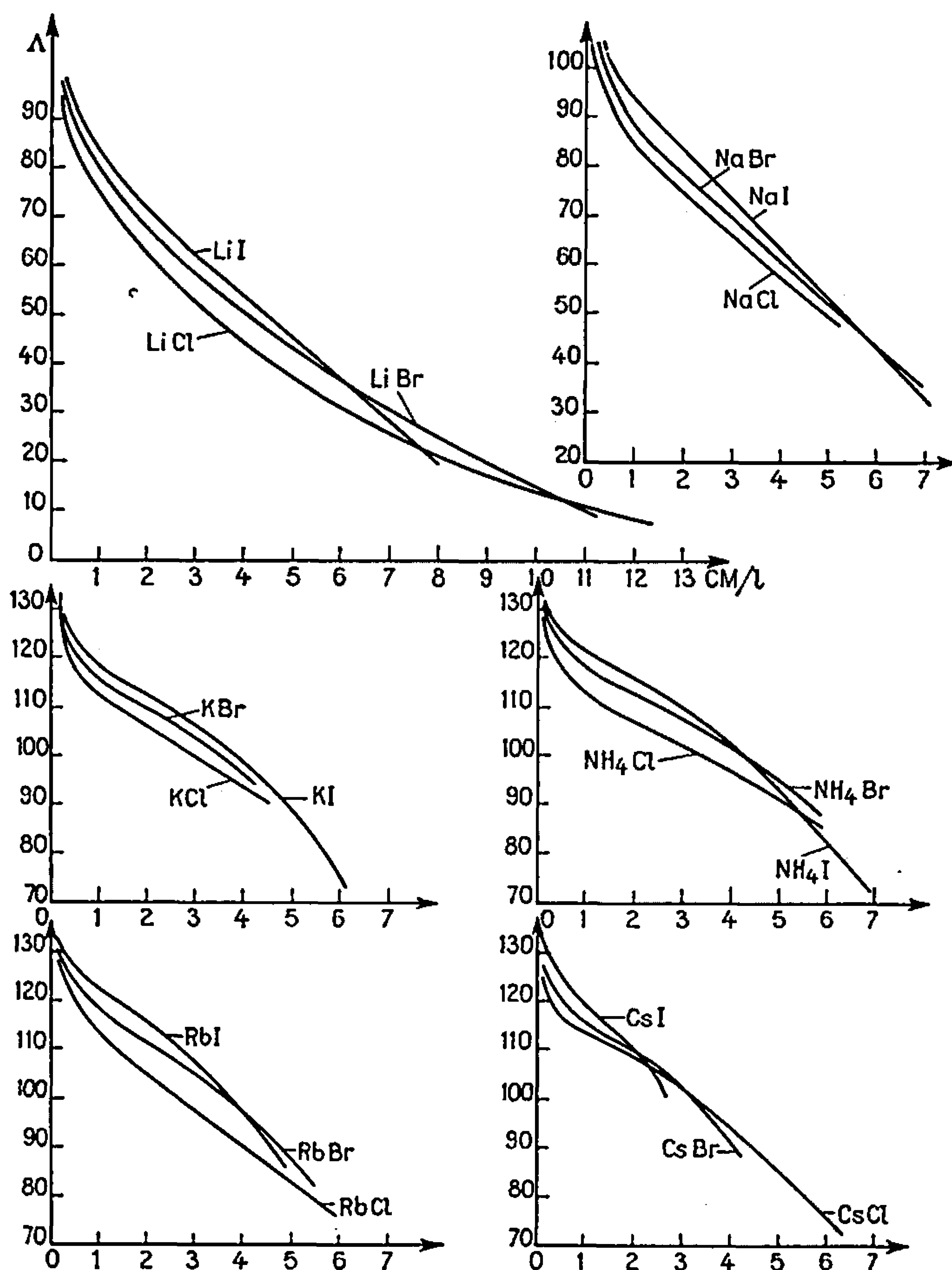


Fig. 1.

complets que possible sur les solutions salines concentrées. Dans cet article, nous donnons les résultats complets relatifs à la mesure des conductivités, à 25°C et sous la pression atmosphérique, des solutions aqueuses

des chlorures, bromures et iodures alcalins. Les concentrations de ces solutions varient depuis 0,1 M jusqu'à voisinage immédiat de la saturation.

L'appareillage est essentiellement constitué par une cellule de conductivité thermostatée à 25°C et comprise dans un pont de Weatstone. La constante de la cellule a été déterminée à l'aide de solutions étalons

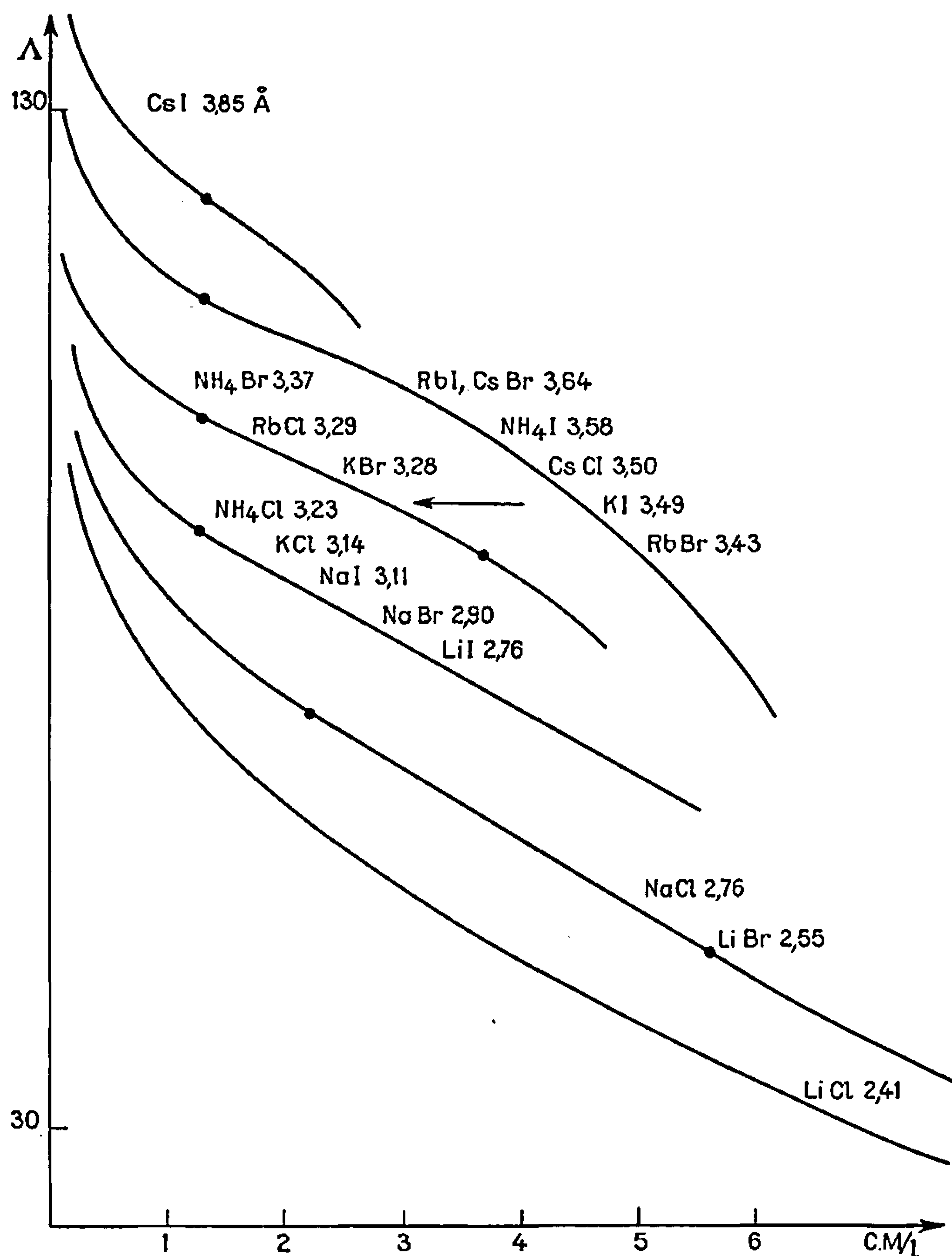


Fig. 2.

de KCl et NaCl. Afin d'éviter les phénomènes de polarisation, on utilise des électrodes recouvertes de noir de platine traversées par un courant de fréquence 3 000 c/s.

Nous donnons les résultats sous forme des courbes $\Lambda = f(c)$. c désigne la concentration en moles par litre et Λ la conductivité équivalente. Sur la figure 1, les courbes sont classées par cation.

Il est visible que jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1,5 à 2 M/l, toutes ces courbes ont la même allure générale, avec leur concavité tournée

vers le haut. Il est probable que l'un des facteurs prépondérants qui agissent sur Λ est la déstructuration de l'eau.

Pour des concentrations supérieures, l'individualité de l'électrolyte se fait d'autant plus sentir que sa concentration est plus élevée dans la solution, et les courbes se différencient. On peut alors essayer de les classer par types, comme il est indiqué sur la figure 2, où l'on passe régulièrement d'une courbe ne présentant aucune tendance à l'inflexion (type LiCl), jusqu'à une courbe présentant un point d'inflexion vers $c = 1,5$ M/l (type CsI). Il est remarquable qu'en classant les courbes d'après leur tendance à présenter plus ou moins rapidement une inflexion qui inverse le sens de leur concavité, on les classe du même coup suivant la distance interionique d dans le cristal du sel correspondant et qui va de $d = 2,41$ Å pour LiCl à $d = 3,85$ Å pour CsI.

Il résulte de ces inversions plus ou moins rapides que, pour les sels de cæsium, les conductivités sont elles-mêmes complètement inversées. Aux faibles concentrations, ces conductivités croissent dans l'ordre CsCl < CsBr < CsI. Aux fortes concentrations, elles sont dans l'ordre CsI < CsBr < CsCl. Une même inversion totale des conductivités a tendance à se manifester pour les autres sels. Sans doute serait-elle observable si la saturation ne mettait fin aux observations (*fig.* 1).

L'interprétation qualitative des résultats obtenus peut se faire en considérant :

1° Les variations structurales du milieu. Par exemple, pour les solutions de LiCl elles ont été en partie étudiées aux rayons X [1] ou par infrarouge [2].

2° Les variations de solvatation des ions. La théorie de Samoïlow [3] peut, à ce sujet, donner des bases de travail intéressantes.

Nous préciserons ces idées dans un article au *Journal de Chimie physique.*

(*) Séance du 16 août 1967.

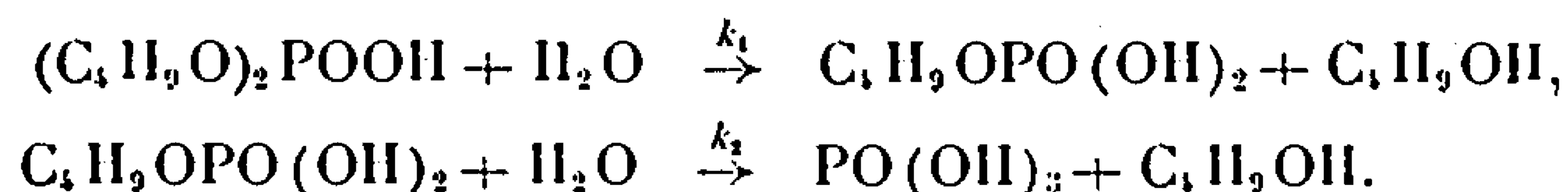
(1) BRADY et KRAUSE, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 464.
(2) CHOPPIN et BUIJS, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 8, 1963.
(3) SAMOÏLOW, *Disc. Farad. Soc.*, 24, 1957, p. 141 et 216.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, rue Abbé-Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la cinétique de l'hydrolyse du dibutylphosphate.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault** et **Philippe Couillault**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'hydrolyse du dibutylphosphate (D. B. P.) eu solution aqueuse tamponnée pour les températures de 100, 110, 115, 120, 125°.

Alors que l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques a fait l'objet de nombreux travaux, les diesters alkylés non cycliques n'ont été que peu étudiés. Il faut citer cependant Sélim et Leduc en 1959 [(1), (2)], Bunton et coll. en 1960 (3). La solubilité du D. P. B. en milieu acide étant très faible (à 25 et 50° dans l'acide perchlorique 3 M nous avons trouvé une solubilité de 5,67 et 5,98 g/l) la seule méthode vraiment précise pour suivre la réaction est le dosage des ions PO_4^{3-} formés finalement par les deux réactions successives :



$$(C_4H_9O)_2POOH + H_2O \xrightarrow{k_1} C_4H_9OPO(OH)_2 + C_4H_9OH,$$
$$C_4H_9OPO(OH)_2 + H_2O \xrightarrow{k_2} PO(OH)_3 + C_4H_9OH.$$

La constante de vitesse k_1 a été calculée en utilisant l'équation suivante établie par Bunton et coll. (3) :

$$k_1 = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{a}{a - \frac{1}{k_2}\frac{dz}{dt} - z},$$

où a est la concentration initiale en diesters et z la concentration en acide phosphorique au temps t. Les valeurs de k_2 utilisées sont celles indiquées dans la Note précédente (4).

L'hydrolyse du D. B. P. est effectuée en tubes scellés à pH maintenu constant par des mélanges tampons. La force ionique est maintenue constante à $I = 0,2$ par addition de KCl sauf en milieu très acide où la solution ne contient que de l'acide perchlorique. Le dosage des ions PO_4^{3-} a été fait par colorimétrie. La concentration en D. B. P. était comprise entre 38 et 42.10^{-4} moles/l. La réaction d'hydrolyse est du premier ordre. Les valeurs de la constante de vitesse observée (k_{obs}) en fonction du pH sont données dans les tableaux I et II ($10^6 k_{obs}$ en s^{-1}).

TABLEAU I.

pH.....	0,02.	0,30.	0,72.	1,20.	1,60.	2,05.	2,60.	3,92.
100°.........	1,67	1,47	1,11	0,832	0,638	0,388	0,194	Très faible
110.........	4,75	3,64	2,78	2,22	1,70	1,14	0,555	»
115.........	10,8	7,75	5,50	3,88	2,78	1,80	0,831	»
120.........	19,5	13,0	8,05	6,10	4,44	2,78	1,39	»
125.........	33,3	23,0	13,4	9,70	7,76	5,05	2,78	»

TABLEAU II.

ClO_4H (moles/l)	1,0.	1,8.	3,5
110°	4,75	8,90	20,8
120°	19,5	38,9	64,0

En milieu très basique nos résultats ont été perturbés, comme pour le M. B. P., par l'apparition d'un dépôt blanc, mais, alors que pour le M. B. P., nous avions pu néanmoins déterminer un ordre de grandeur pour les constantes de vitesse à 120° dans NaOH, 1 M et 0,2 M, pour le D. B. P. nous n'avons eu aucun résultat cohérent.

On voit que la vitesse croît toujours avec l'acidité du milieu. Ces résultats sont nettement différents de ceux obtenus pour le M. B. P. et montrent que le D. B. P. se comporte qualitativement de la même manière que le diméthylphosphate [3], la vitesse étant cependant nettement plus faible.

Comme le M. B. P., le D. B. P. peut réagir sous plusieurs formes : l'acide conjugué M'_0H^+, la forme neutre M'_0 et le monoanion M'_1. La vitesse observée pourra être mise sous la forme :

$$k_{obs} = k'_A (M'_0)(H^+) + k'_0 (M'_0) + k'_1 (M'_1)$$

dans laquelle k'_A, k'_0, k'_1 sont les constantes de vitesse spécifiques de l'acide conjugué, de l'espèce neutre et du monoanion, et M'_0 et M'_1 les fractions molaires de l'espèce neutre et du monoanion. Nous avons été conduits, dans les mêmes conditions que pour le M. B. P. [4], à calculer la constante de dissociation K du D. B. P. Les résultats sont donnés dans le tableau III pour la température de 20°. La concentration C est exprimée en moles/litre.

TABLEAU III.

10^{-2}C	3,18.	2,65.	2,32.	2,06.	1,54.	1,23.	1,04.	0,888.
pH	1,72	1,75	1,80	1,85	1,95	2,02	2,09	2,15
pK	1,12	1,03	1,07	1,12	1,14	1,12	1,16	1,10

pK moyen = 1,11.

Les valeurs du pK, déduites du pH, en fonction de la température t sont les suivantes pour $C = 3,15.10^{-2}$ moles/l et $I = 0,2$:

TABLEAU IV.

t°	6,5.	8,5.	15.	21.	25.	30.	35.	40,5.	50.	60.	80.
pK	1,14	1,14	1,15	1,16	1,18	1,22	1,25	1,30	1,39	1,50	1,78

L'extrapolation graphique nous a donné, pour les températures de 100, 110, 115, 120 et 125°, les résultats suivants : pK = 2,00, 2,10, 2,14, 2,18, 2,38.

En milieu non très basique, l'équation donnant la constante de vitesse se réduit, puisque l'espèce monoanionique ne réagit pas, à

$$k_{obs} = k'_A (M'_0)(H^+) + k'_0 (M'_0).$$

On constate effectivement que la courbe représentant k_{obs}/M'_0 en fonction de H^+ est sensiblement une droite, ce qui permet de déterminer les valeurs de k'_A et k'_0 pour chaque température. Seules les valeurs à force ionique I = 0,2 (pH $\geq$ 0,72) ont été utilisées pour cette détermination. Les valeurs de k'_A et k'_0 ainsi que les énergies d'activation correspondantes E_A en kcal/mole sont indiquées dans le tableau V :

TABLEAU V.

t (°)	100.	110.	115.	120.	125.	E_A.
$10^6 k'_A$ ($l.mole^{-1}.s^{-1}$)	0,972	3,06	7,78	15,3	29,5	50
$10^6 k'_0$ (s^{-1})	0,890	2,39	3,89	5,56	8,34	26

Si nous comparons ces résultats à ceux du diméthylphosphate ([3]), nous constatons que la vitesse d'hydrolyse de l'acide conjugué est à peine inférieure pour le D. B. P.; alors que celle de l'espèce neutre est environ cinq fois plus faible à 100°.

Il reste à préciser l'influence de la force ionique qui, dans le cas du diméthylphosphate a un effet positif important surtout sur l'acide conjugué, et la proportion des ruptures P-O et C-O dans chaque cas.

(*) Séance du 4 septembre 1967.

([1]) M. SÉLIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1187.
([2]) M. SÉLIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1520.
([3]) C. A. BUNTON, M. M. MHALA, K. G. OLDHAM et C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3293.
([4]) T. YVERNAULT et P. COUILLAULT, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 613.

*(Laboratoire de Chimie générale,
Collège Scientifique Universitaire,
rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de l'évolution du frottement intérieur, mesuré au pic de Snoek du carbone, d'un alliage fer-carbone en fonction du degré d'écrouissage.* Note (*) de MM. **Gaston Collette**, **Nobuhiko Iwao** et **Jean-Claude Tosques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mis en évidence la grande différence de l'influence de la déformation par traction sur la hauteur du pic de Snoek d'un alliage fer-carbone selon que le métal a subi un allongement inférieur ou supérieur à l'allongement correspondant à la fin du palier de traction.

Divers auteurs [(1), (2)] ont montré que, lorsqu'on écrouit un alliage fer-carbone ou fer-azote, la hauteur du pic de Snoek de ces éléments diminue, tandis qu'apparaît un second pic appelé pic d'écrouissage. Le but primitif de cette étude a donc été de préciser la loi reliant la décroissance de la hauteur du pic de Snoek au degré d'écrouissage d'un alliage fer-carbone. Ce phénomène étant attribué aux interactions entre les atomes en solution d'insertion, en l'occurrence les atomes de carbone, et les dislocations produites au cours de l'écrouissage, il nous a paru utile d'étudier, en particulier, la hauteur du pic de Snoek en fonction du volume relatif V_r occupé par les bandes de Piobert-Lüders dans des éprouvettes écrouies par traction. En effet, le degré d'écrouissage du métal compris dans les bandes de Piobert-Lüders étant constant, on peut raisonnablement admettre que le nombre de dislocations présentes dans le métal est sensiblement proportionnel à V_r.

Les expériences ont été faites sur un alliage fer-carbone à 65.10^{-4} % en poids de carbone, préparé à partir de fer ex-carbonyle refondu sous vide, la concentration en azote étant inférieure à 10.10^{-4} % en poids.

Des plaquettes de 3 mm d'épaisseur ont été prélevées dans un petit lingot, rectifiées puis transformées en bandes de 0,5 mm d'épaisseur par laminage à froid. Dans ces bandes, ont été prélevées des éprouvettes de dimensions initiales suivantes : $80 \times 10 \times 0,5$ mm. Toutes les mesures de frottement intérieur ont été faites à l'aide d'un pendule de torsion pour éprouvettes rigides mis au point par l'un de nous (3). La période des oscillations était égale à $3,025 \pm 0,015$ s et la température à 34°C; les contraintes maximales de torsion dans les éprouvettes étaient suffisamment faibles pour que le frottement intérieur fût indépendant de celles-ci. Les expériences ont été conduites de la façon invariable suivante. L'éprouvette à étudier était enrobée en ampoule de quartz scellée sous un vide de 10^{-5} mm de mercure, recuite à 720°C pendant 24 h puis maintenue à 560°C pendant 5 h et trempée à l'eau glacée. Un polissage chimique était effectué dans un bain de composition suivante : acide fluorhydrique, 4,5 cm^3; eau oxygénée à 110 volumes, 26 cm^3; eau distillée, 69,5 cm^3. Le diamètre moyen des grains était de l'ordre de 0,04 mm. L'éprouvette était ensuite

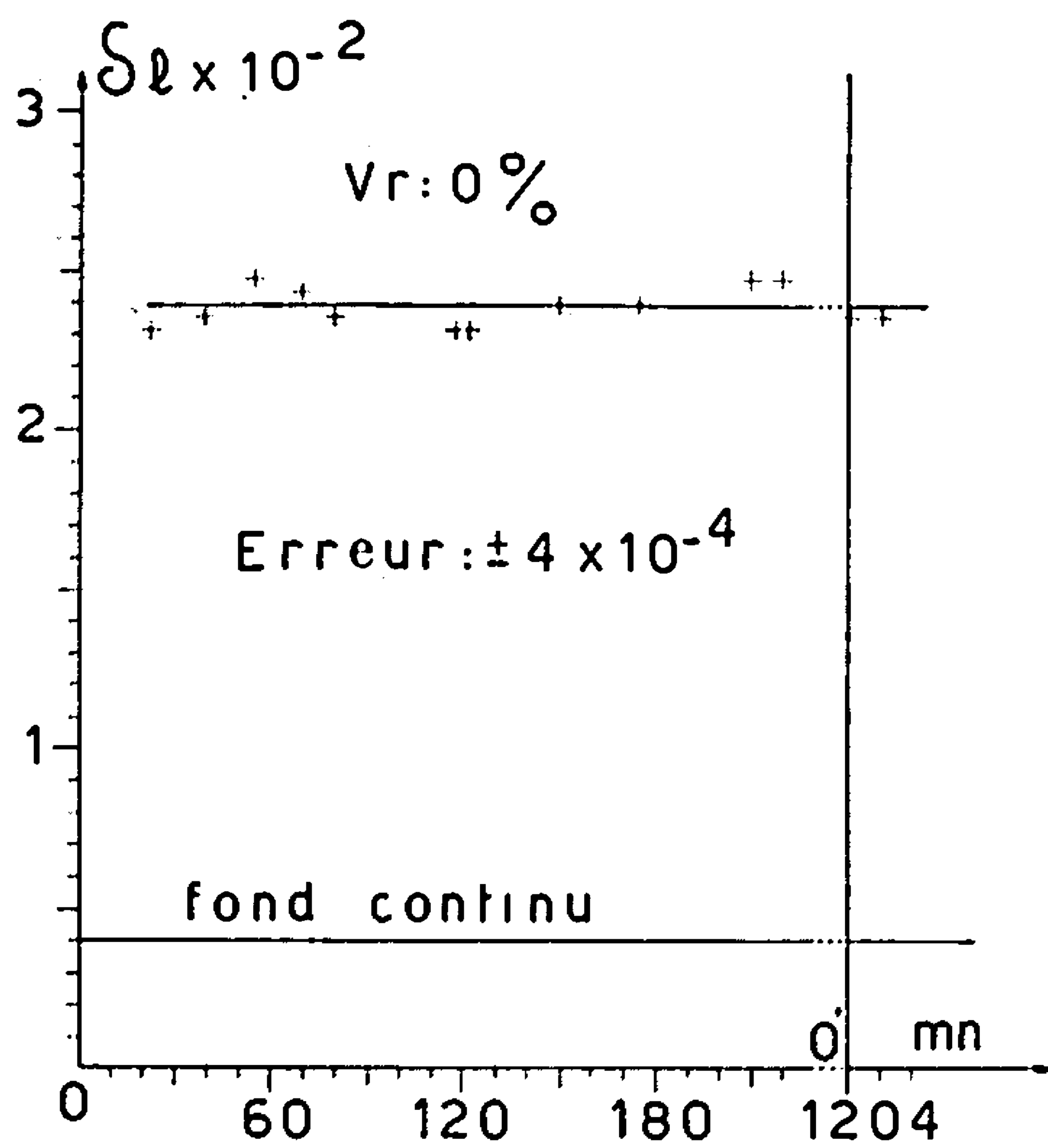


Fig. 1.

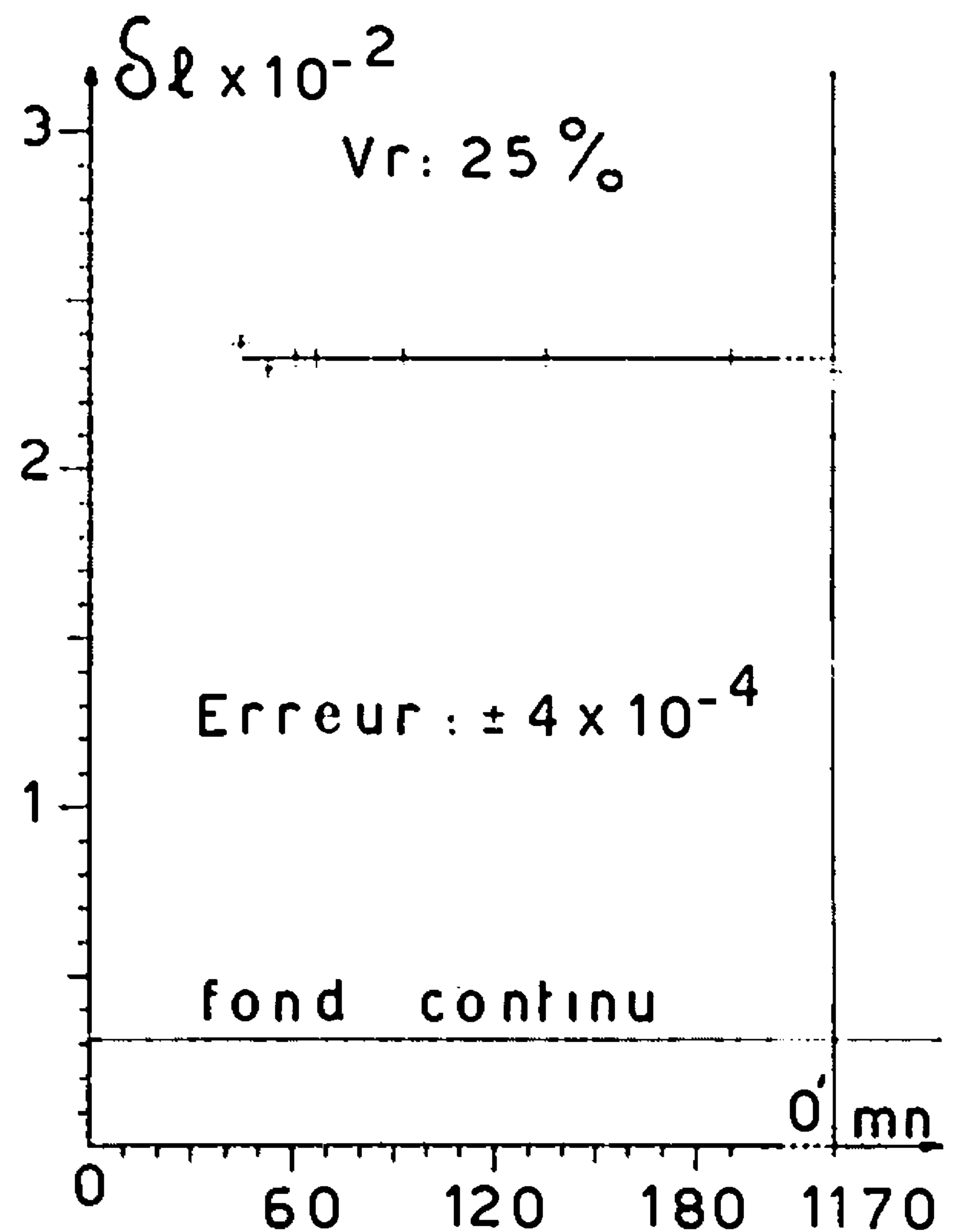


Fig. 2.

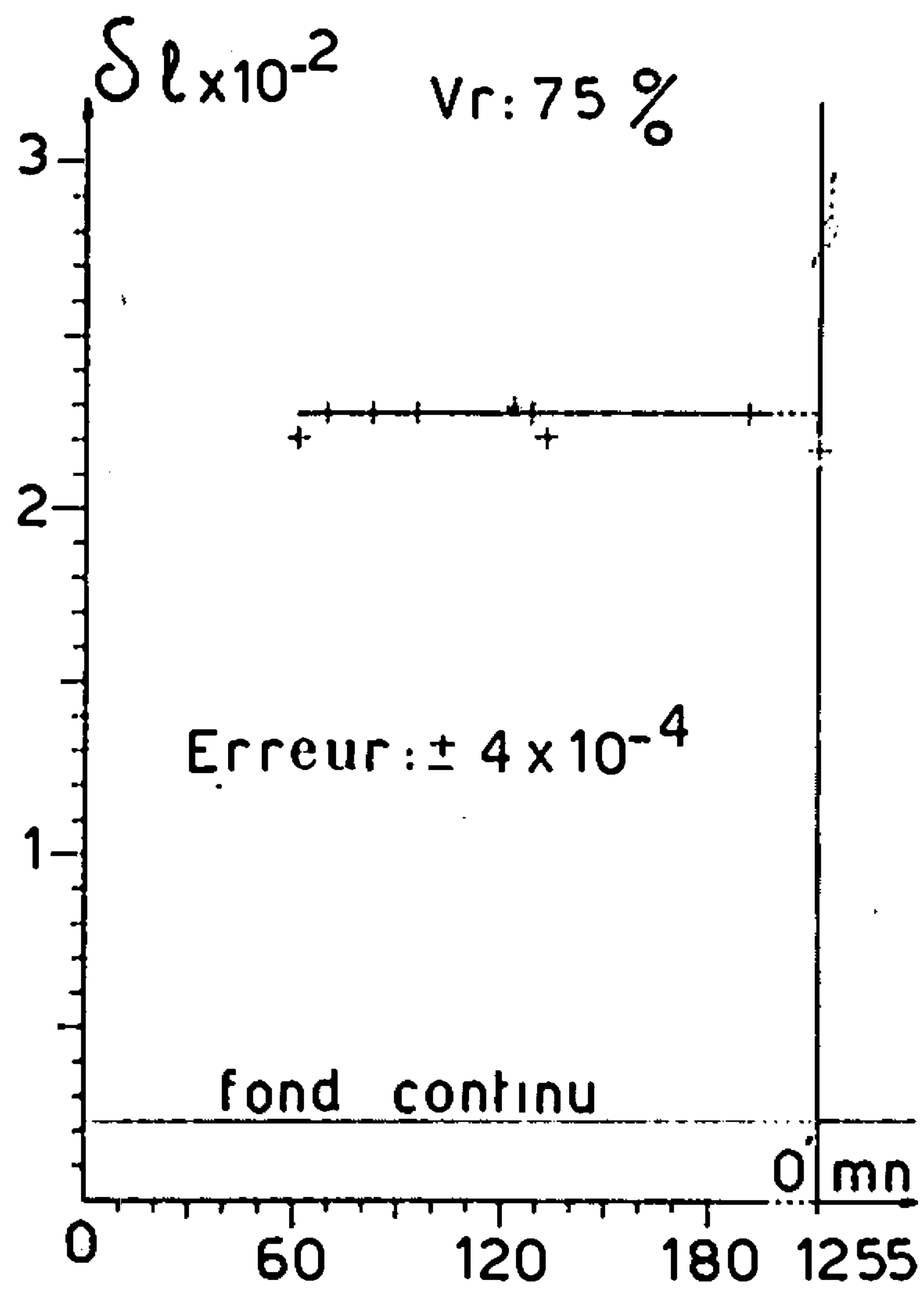


Fig. 3.

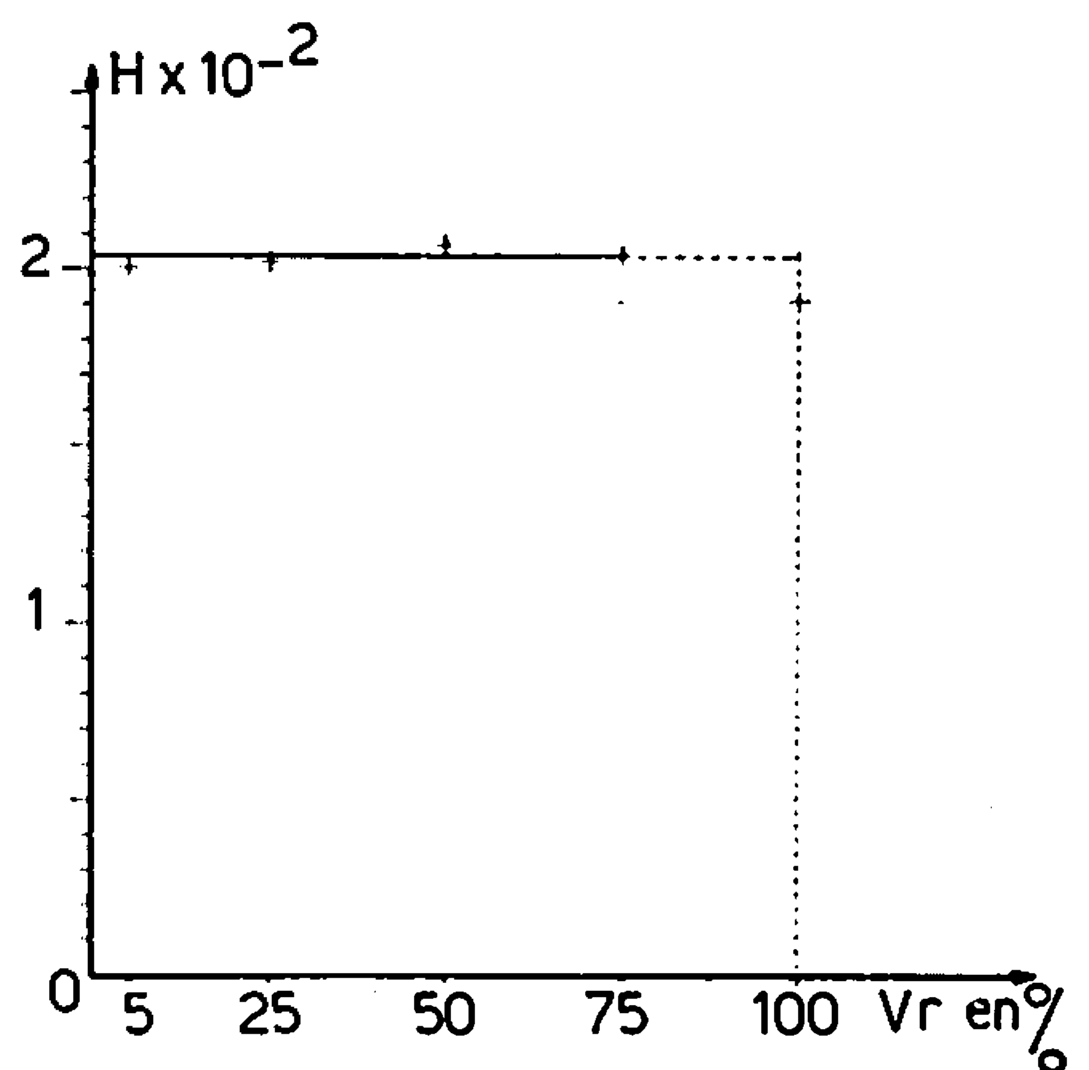


Fig. 4.

Fig. 1, 2 et 3. — Évolution du frottement intérieur en fonction du temps.

Fig. 4. — Hauteur H du pic de Snoek du carbone en fonction de V_r.

écrouie par traction, à la température ambiante, à une vitesse de traction égale à 0,04 mm/mn. Aussitôt après traction, l'éprouvette était fixée sur le pendule de torsion, puis, après mise en température on suivait, en fonction du temps, l'évolution éventuelle du frottement intérieur caractérisé par le décrément logarithmique δ_l des oscillations de torsion. La valeur du frottement intérieur résiduel (fond continu) était ensuite déterminée. Pour ce faire, on faisait subir à l'éprouvette, en fin d'expérience, un trai-

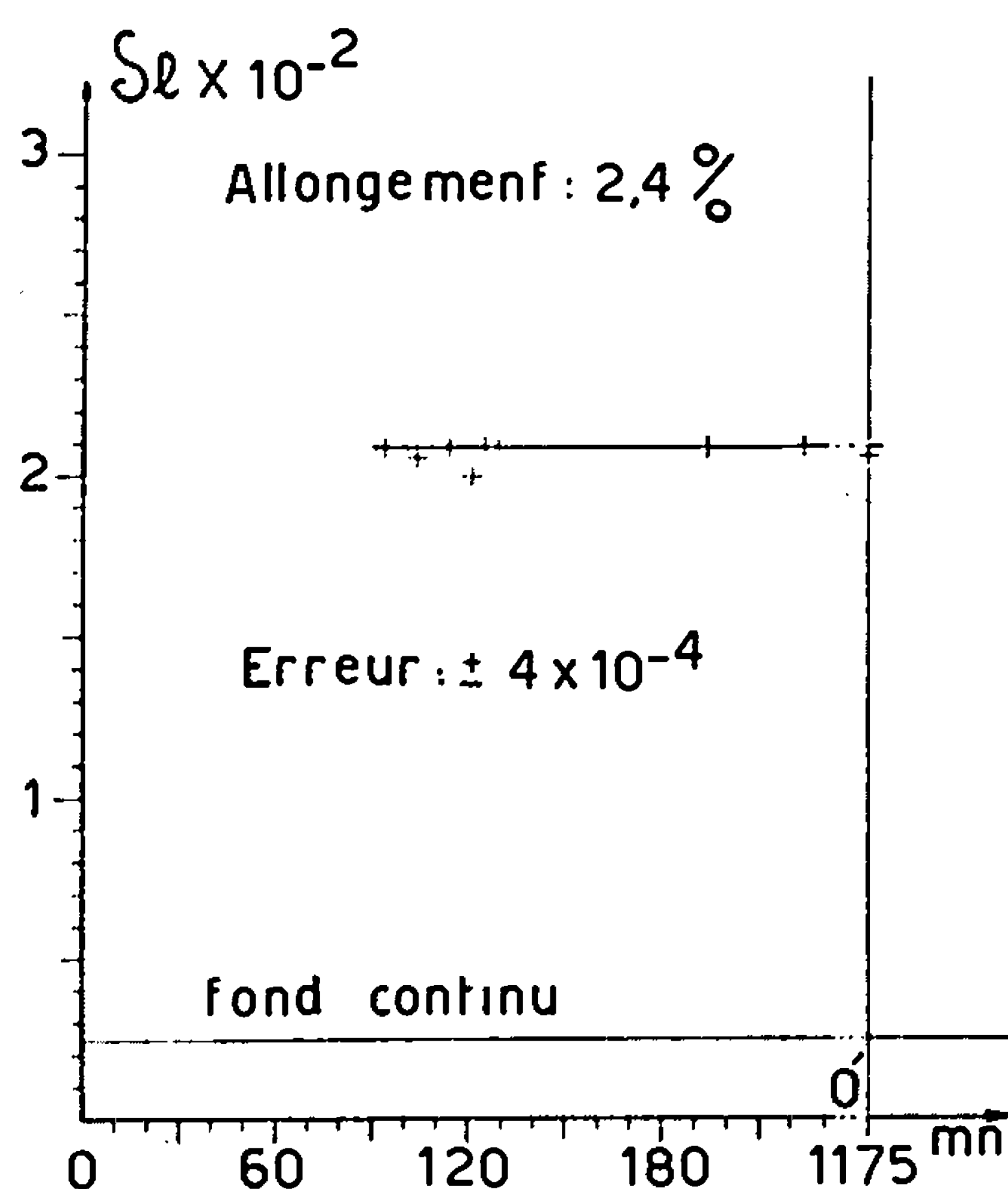


Fig. 5.

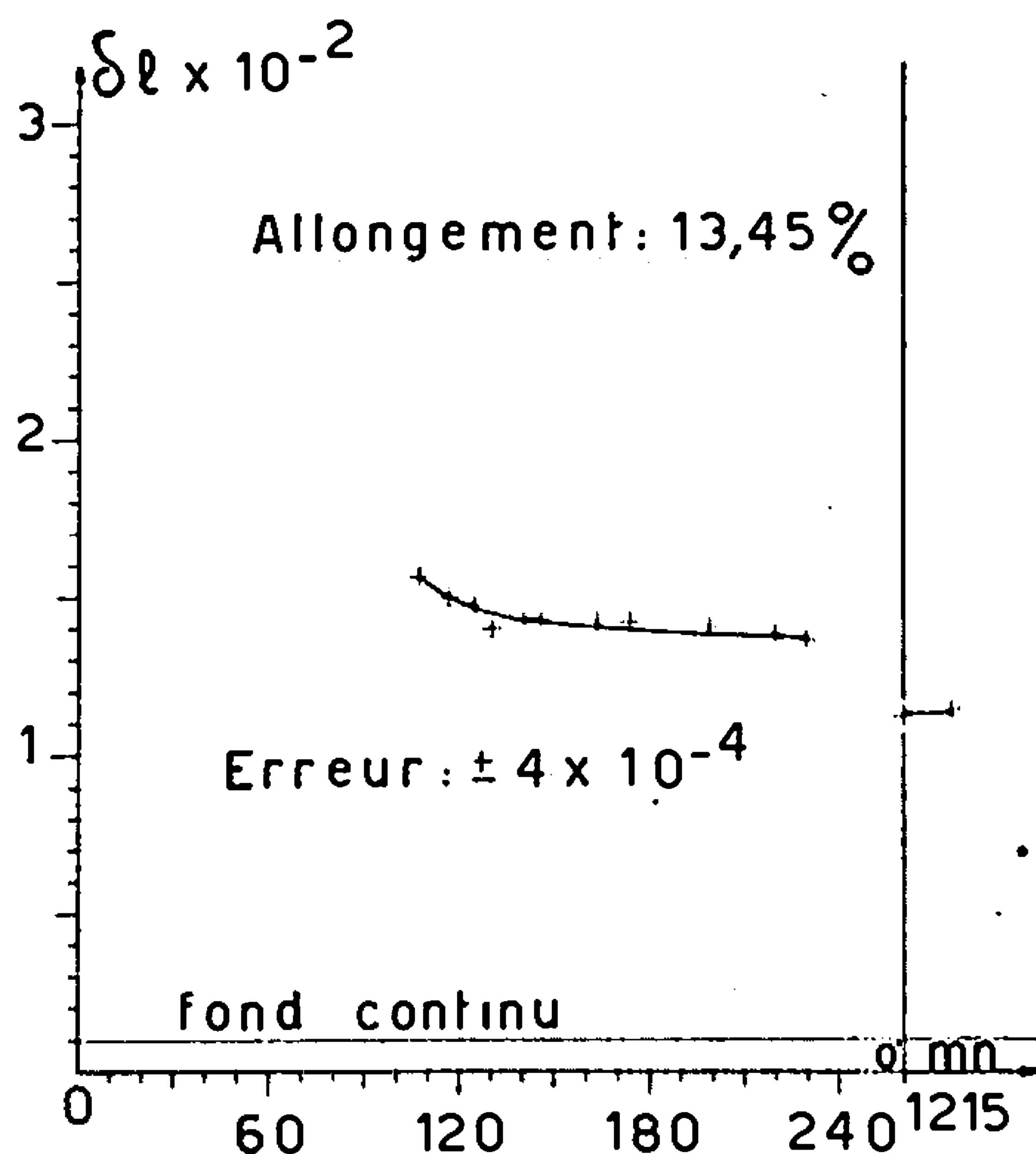


Fig. 6.

Fig. 5 et 6. — Évolution du frottement intérieur en fonction du temps.

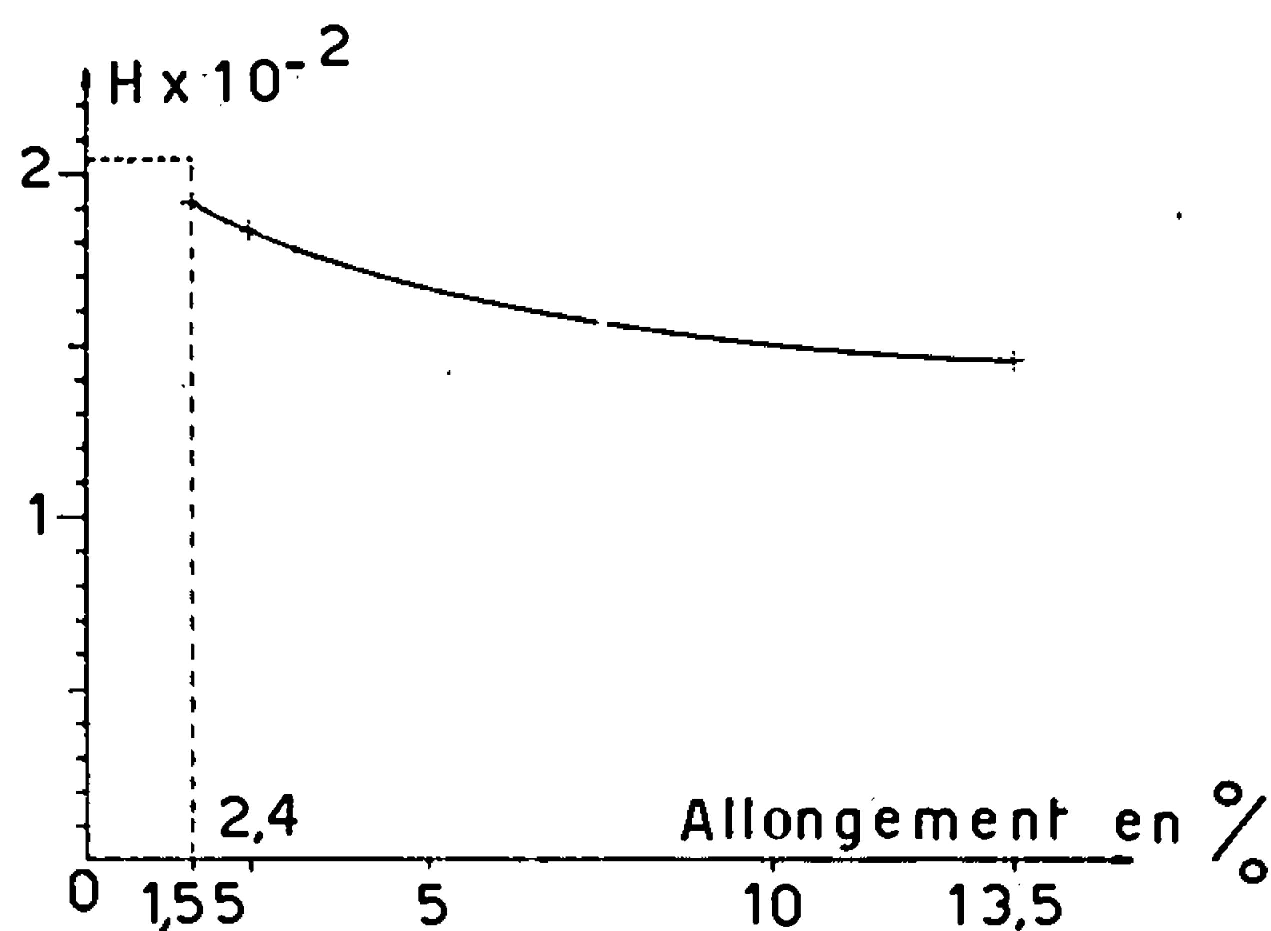


Fig. 7. — Hauteur du pic de Snock en fonction de l'écrouissage.

tement de précipitation du carbone à 150°C. On peut estimer, d'après une formule due à Fast ([4]), que la limite de solubilité du carbone dans le fer α est égale à $0{,}2.10^{-4}$ % en poids à cette température. Les temps ont été comptés à partir de l'instant où l'éprouvette a été trempée. La durée de chaque mesure de frottement intérieur a été volontairement limitée de telle sorte que l'erreur absolue commise sur δ_l, soit 4.10^{-4}, corresponde approximativement à une variation égale à 10^{-4} % en poids de la concentration en carbone.

Résultats expérimentaux. — Deux cas sont à considérer :

a. La déformation de l'éprouvette est inférieure à celle correspondant à la fin du palier de traction. — Dans ces expériences nous avons fait varier le

volume relatif V_r (estimé à 5 % près) des bandes de Piobert-Lüders entre 0 % (éprouvette de référence non écrouie) et 100 % (fin du palier de traction). Les figures 1, 2 et 3 présentent des résultats obtenus. On voit, qu'à la précision indiquée ci-dessus, le frottement intérieur ne varie pas pendant plusieurs heures ce qui permet, après soustraction du fond continu, de déterminer la hauteur H du pic de Snoek pour chaque valeur de V_r. La figure 4 présente les résultats obtenus. *Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, elle montre que la hauteur du pic de Snoek est indépendante de* V_r. On remarque que, pour V_r estimé égal à 100 %, H est légèrement inférieur à la valeur commune aux autres expériences, mais il est très possible que la limite supérieure du palier de traction ait été alors très légèrement dépassée.

b. La déformation de l'éprouvette est supérieure à celle correspondant à la fin du palier de traction. — La déformation est alors caractérisée par l'allongement relatif de l'éprouvette. Les figures 5 et 6 présentent les résultats obtenus pour deux allongements respectivement égaux à 2,4 et 13,45 %. Elles montrent que la vitesse de précipitation du carbone croît et la hauteur du Snoek décroît lorsque la déformation augmente; on retrouve alors les résultats classiques. La figure 7 présente l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la variation de la hauteur H du pic de Snoek en fonction de la déformation.

Ainsi, lorsque l'écrouissage dépasse celui qui correspond à la fin du palier de traction nous retrouvons les résultats classiques sur l'influence de la déformation sur la hauteur du pic de Snoek; par contre, lorsqu'il lui est inférieur nous avons montré que cette influence n'est pas mesurable, à la précision près de nos expériences.

(*) Séance du 3 juillet 1967.

(1) T. S. Ke, *Trans. A.I.M.E.*, 176, 1948, p. 448.
(2) K. Kamber et C. Wert, *Bull. Amer Phys. Soc.*, 2e série, 4, 1959, p. 170.
(3) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.
(4) J. D. Fast, *Revue Technique Philips*, 14, n° 1, 1952, p. 24.

(*Laboratoire de Physique des Solides, associé au C.N.R.S., I, N .S. A., avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés.* Note de MM. **Marcel Chaigneau** et **Georges Le Moan**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La décomposition pyrogénée de CCl_4 en présence d'oxygène et d'autres gaz oxygénés est étudiée à différentes températures. La formation de $COCl_2$ est surtout notable à partir de 500-550°C avec apparition simultanée de Cl_2, C_2Cl_6, CO, CO_2. La présence d'eau inhibe la formation de $COCl_2$ et favorise celle de HCl.

La pyrogénation en l'absence d'oxygène des dérivés chlorés du méthane a fait précédemment l'objet de plusieurs Notes de l'un d'entre nous [(1), (2)]. De très nombreux travaux ont par ailleurs été consacrés à la pyrogénation en présence d'oxygène de certains d'entre eux, tout particulièrement à celle de CCl_4 utilisé jusqu'en 1961 en France comme extincteur d'incendie. Ces expériences ont été conduites de manières très différentes, le plus souvent en présence de catalyseurs métalliques (oxyde de cuivre, chlorure ferrique, etc.) [(3) à (7)] et des résultats très divergents ont été publiés, en ce qui concerne notamment la formation du phosgène. Nous avons donc entrepris de nouvelles recherches en vue de préciser le rôle de différents composés oxygénés dans ce phénomène. Trois séries d'expériences ont été successivement réalisées.

1. Dans la première série, nous avons recherché la température à laquelle la pyrogénation s'effectuait rapidement en présence d'air.

A cet effet, des vapeurs de CCl_4 étaient chassées à l'aide d'un insufflateur dans un tube de quartz traversant un four électrique tubulaire maintenu à une température déterminée à l'aide d'un régulateur électronique à transistor et d'une résistance complémentaire. La décomposition était observée par l'aspect de la phase gazeuse sortant du four et surtout par la détection du phosgène réalisée au moyen de papiers réactifs ainsi que par barbotage dans une solution aqueuse saturée d'aniline (formation d'un précipité blanc de diphénylurée). Une colonne à charbon actif était disposée en fin de circuit pour adsorber éventuellement les gaz toxiques formés.

Les papiers réactifs suivants ont été utilisés :

— papier de Suchier-Harrison (8) virant au jaune paille en présence de 0,5 parties par million de $COCl_2$, à l'orange pour des quantités plus importantes. Une teinte jaune citron apparaît au contact de Cl_2 et HCl, qui gênent la réaction de $COCl_2$;

— papier N. B. P. (9) plus sensible et plus spécifique : papier Whatmann n° 1 imprégné d'une solution de Na_2CO_3 à 5 %, séché, puis trempé dans une solution benzénique de N-benzylaniline (4 %) et 4-(4'-nitrobenzyl)-pyridine (2 %) et séché à nouveau. Il vire au rouge pour des quantités de $COCl_2$ de l'ordre de 5 parties par millard. Ce virage apparaît

avant celui du papier de Suchier. Cl_2 et HCl (> 500 parties par million) atténuent ou suppriment cette coloration [10] suivant la quantité présente, et décolorent même le papier réactif, ainsi que nous l'avons vérifié au cours d'essais préliminaires.

Nous avons donc été conduits à éliminer ces gaz par des réactifs convenables. A cet effet, différents essais ont été effectués. MgO et $MgCO_3$ n'ont pu être utilisés car ils fixent aussi des quantités notables de $COCl_2$. Il en est de même, à un moindre degré, avec $Na_2S_2O_3$ pulvérisé. Par contre, l'adsorption de $COCl_2$ devient pratiquement nulle en utilisant ce dernier composé sous forme de ponce imprégnée (au cinquième en poids).

Les faits suivants ont été observés au cours des différentes expériences :

1° CCl_4 commence légèrement à se décomposer à basse température : on note successivement, en l'absence de $Na_2S_2O_3$, un liséré jaune sur le papier de Suchier dès 150°C, des fumées blanches au-dessus de l'eau d'aniline à 200-250°C. Le papier N. B. P. est décoloré. HCl est en effet libéré et perturbe l'identification du $COCl_2$. Sa formation est vraisemblablement due à la présence de vapeur d'eau dans l'air ambiant.

2° En présence de $Na_2S_2O_3$, de très petites quantités de $COCl_2$ peuvent être identifiées dès 220-225°C. Elles deviennent plus importantes vers 400°C. A partir de 550°C, le dégagement de chlore, amorcé vers 500°C, est tel que les papiers sont décolorés.

2. Dans la deuxième série d'expériences, nous avons étudié la pyrogénation de CCl_4 selon un procédé dynamique dans un appareil analogue à celui décrit dans une Note précédente [1] et consistant en deux gros condenseurs placés symétriquement de chaque côté d'un tube de quartz traversant le four électrique de manière à faire circuler les vapeurs de CCl_4 de l'un à l'autre par distillation alternée en refroidissant à tour de rôle chaque condenseur dans l'azote liquide. L'un d'eux comporte un dispositif permettant de briser la pointe effilée d'une ampoule contenant CCl_4 ou, dans certaines expériences, H_2O. L'autre est relié à une trompe de Sprengel destinée à faire le vide dans l'appareil et à effectuer les prélèvements. La canalisation porte une cloche renversée sur une cuve à mercure, rendant possible l'introduction d'un volume connu de gaz.

L'ampoule n'était brisée qu'après avoir réglé le four à la température désirée et introduit l'oxygène ou un autre gaz. Les distillations alternées étaient poursuivies pendant un temps déterminé au cours duquel les gaz étaient prélevés pour être analysés ultérieurement sur la cuve à mercure et par spectrométrie de masse.

Les résultats suivants furent observés (les pourcentages sont exprimés en volume par rapport à la phase gazeuse) :

1° En présence d'oxygène : à 300 et 550°C, CO_2 1,9 à 3,7 % et CO 0,6 à 1 %; à 650°C, quantités importantes de Cl_2 fixées par le mercure de la trompe de Sprengel, C_2Cl_6, CO_2 27 % et CO 1,9 %.

2° En présence d'eau : à 250°C, CO_2 2,4 %, CO 3,3 % et HCl 1,2 %; à 650°C, Cl_2, C_2Cl_6 et des quantités notables de HCl, CO_2, CO, CH_2Cl_2.

3° En présence d'eau et d'oxygène : à 400°C, CO_2 4,3 %.

4° En présence de CO et à 350°C, CO_2 2,1 %.

5° En aucun cas, la présence de $COCl_2$ n'a été détectée. Ce fait peut être expliqué par la faible pression existant dans l'appareil, entraînant la dissociation de ce gaz en Cl_2 qui est fixé par le mercure au cours du prélèvement et CO, retrouvé dans toutes les pyrogénations précédentes.

3. Dans la troisième série d'expériences nous avons opéré d'une manière statique en tubes scellés. Des pyrogénations à 250, 400 et 550°C furent réalisées en présence d'air, CO_2, CO, H_2O, [air + H_2O], [CO_2 + H_2O], [CO + O_2], [CO + O_2 + H_2O].

Nous avons constaté que :

1° à 250°C, la décomposition est nulle ou insignifiante. De très petites quantités de HCl sont retrouvées dans la phase gazeuse (traces à 1,5 %) en présence d'eau. Des traces de $COCl_2$, non décelables au spectromètre de masse, font virer très légèrement au rose le papier N. B. P. au cours des pyrogénations en présence d'air et de CO_2;

2° à 400°C, $COCl_2$ devient décelable en quantités notables au spectromètre de masse dans les gaz des pyrogénations réalisées en présence d'oxygène ou de certains composés oxygénés : air; CO_2; [CO + O_2]. En présence d'eau, $COCl_2$ est absent, probablement hydrolysé, ou ne subsiste qu'en très petites quantités [CO + O_2 + H_2O]. La formation de CO_2 est inconstante. On note la présence d'un petit volume de HCl comme dans les expériences à 250°C;

3° à 550°C, la décomposition de CCl_4 est importante. $COCl_2$ est absent des gaz de pyrogénations réalisées en présence d'eau : H_2O; [CO_2 + H_2O]; [air + H_2O]; ou existe en faibles quantités décelables au papier N. B. P. et au spectromètre de masse [CO + O_2 + H_2O]. Il est, par contre, présent dans d'autres cas (CO_2), en quantités parfois relativement importantes : air 15 % et [CO + O_2] 15,9 %. Cl_2 est dégagé en petites quantités [CO_2 + H_2O] ou en abondance : air; CO_2; [CO + O_2]; [air + H_2O]. La production de C_2Cl_6 est générale. HCl constitue un fort pourcentage de la phase gazeuse dans deux expériences, [CO + O_2 + H_2O] et H_2O (respectivement 20 et 70 %). Des quantités variables de CO_2 sont formées (air 5,8 %; H_2O 26,5 %; [CO + O_2] 12 %; [CO + O_2 + H_2O]; [air + H_2O]).

A titre d'exemple, voici les résultats en pourcentage des analyses des phases gazeuses au cours des pyrogénations à 550°C en présence d'air ambiant non déshydraté : HCl, 0,8; CO_2, 5,9; $COCl_2$, 15; O_2, 8,6; CO, 2,7; N_2, 67.

L'existence de Cl_2 et de C_2Cl_6 traduit une pyrogénation importante du type de celle observée en l'absence d'oxygène [(1), (2)], mais qui se produit dans ces cas à une température inférieure.

Il apparaît donc à la lecture de ces résultats les faits suivants :

— la décomposition pyrogénée de CCl_4 en présence d'air commence vers 150°C. Les quantités de $COCl_2$, formées à basse température, sont très petites.

— D'une manière générale, l'eau inhibe la formation de $COCl_2$ et favorise celle de HCl.

— $COCl_2$ se forme également par pyrogénation en présence d'autres composés oxygénés : CO, CO_2.

— $COCl_2$ est surtout présent en quantités importantes lorsque la décomposition de CCl_4 est rapide, vers 550°C, en l'absence d'eau, Cl_2 ou HCl en présence d'eau, C_2Cl_6, sont également formés ainsi que des petites quantités de CO_2 et CO en présence d'oxygène.

(1) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602; 255, 1962, p. 2462; 257, 1963, p. 179; 258, 1964, p. 1535; 260, 1965, p. 5588.
(2) G. Le Moan, *Thèse de Doctorat ès science physiques*, Paris, 1965.
(3) E. Biesalski, *Z. Angew. Chem.*, 37, 1924, p. 314.
(4) F. Wirth, *Chem. Ztg.*, 49, 1925, p. 615.
(5) J. C. Obsen, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1953, p. 541.
(6) B. Sjöberg, *Svensk. Kem. Tröl.*, 64, 1952, p. 63 et *Chem. Abstr.*, 47, 1953, n° 6.858 *b*.
(7) W. B. Grummet et V. A. Stenger, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1956, p. 434 et *Chem. Abstr.*, 50, 1950, n° 11779 *c*.
(8) A. Suchier, *Z. Anal. Chem.*, 79, 1929, p. 183.
(9) W. G. Brown, K. E. Wilzbach et E. G. Ballweber, *Library of Congress*, P. B. n° 5945, septembre 1945.
(10) A. L. Linch, S. S. Lord Jr, K. A. Kubitz et M. R. de Brunner, *Amer. Industr. Hyg. Assoc. J.*, 26, 1965, p. 465.
(11) Department of Scientific and Industrial Research, *Analyst*, 65, 1940, p. 290.

(Laboratoire des Gaz du C.N.R.S., 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dichroïsme circulaire et mobilité conformationnelle.*
Note (*) de MM. **Léon Velluz**, Membre de l'Académie, et **Maurice Legrand**.

Chaque fois qu'un équilibre conformationnel est suspecté, lors de l'analyse stéréochimique d'une structure ou du choix d'un énantiomère au cours d'une synthèse de produit naturel, les mesures de dichroïsme circulaire effectuées à basse température détectent l'existence d'isomères de rotation. Une variation chimique limitée déplaçant fortement l'équilibre en faveur de l'un des isomères, ou mieux une annellation convenable de la structure qui supprime la possibilité d'isomérie conformationnelle, permettent alors l'interprétation usuelle des signes et des amplitudes de l'activité optique.

Ainsi que nous l'avons montré ([1]), il est opportun pour les synthèses stéréospécifiques totales des produits naturels de prévoir le dédoublement précoce des intermédiaires. A l'intérêt préparatif s'ajoute en effet l'avantage de pouvoir utiliser au plus tôt les ressources des mesures optiques mettant à profit l'asymétrie moléculaire dans le contrôle des produits, au fur et à mesure de l'élaboration des centres asymétriques. Parmi ces mesures, on le sait, figure aujourd'hui celle du dichroïsme circulaire, que nous avons eu l'occasion de développer dans une suite de travaux, depuis 1961 ([2]).

A l'égard de cette détermination, les règles déjà établies ou la référence de produits analogues de configuration connue suffisent le plus souvent à préciser les structures spatiales. Cependant, lorsque le dédoublement est opéré sur des produits offrant une importante mobilité conformationnelle, des précautions doivent être prises dans l'interprétation des résultats. Si les différentes conformations du produit examiné sont d'énergies relativement voisines, il existe simultanément en solution des isomères de rotation dont les concentrations dépendent des rapports de ces énergies. La mesure de l'activité optique fournit ainsi un résultat moyen, qui dépend à la fois de ces concentrations et des activités propres à chacun des isomères de rotation. Or, dans les cas usuels, ni les signes des dichroïsmes des différents isomères de rotation, ni leurs amplitudes ne sont identiques; et il devient dès lors difficile de déduire des conclusions valables du résultat expérimental. En bref, il apparaît de ce fait nécessaire de compléter les déterminations.

Parmi les différentes voies possibles, on peut envisager :

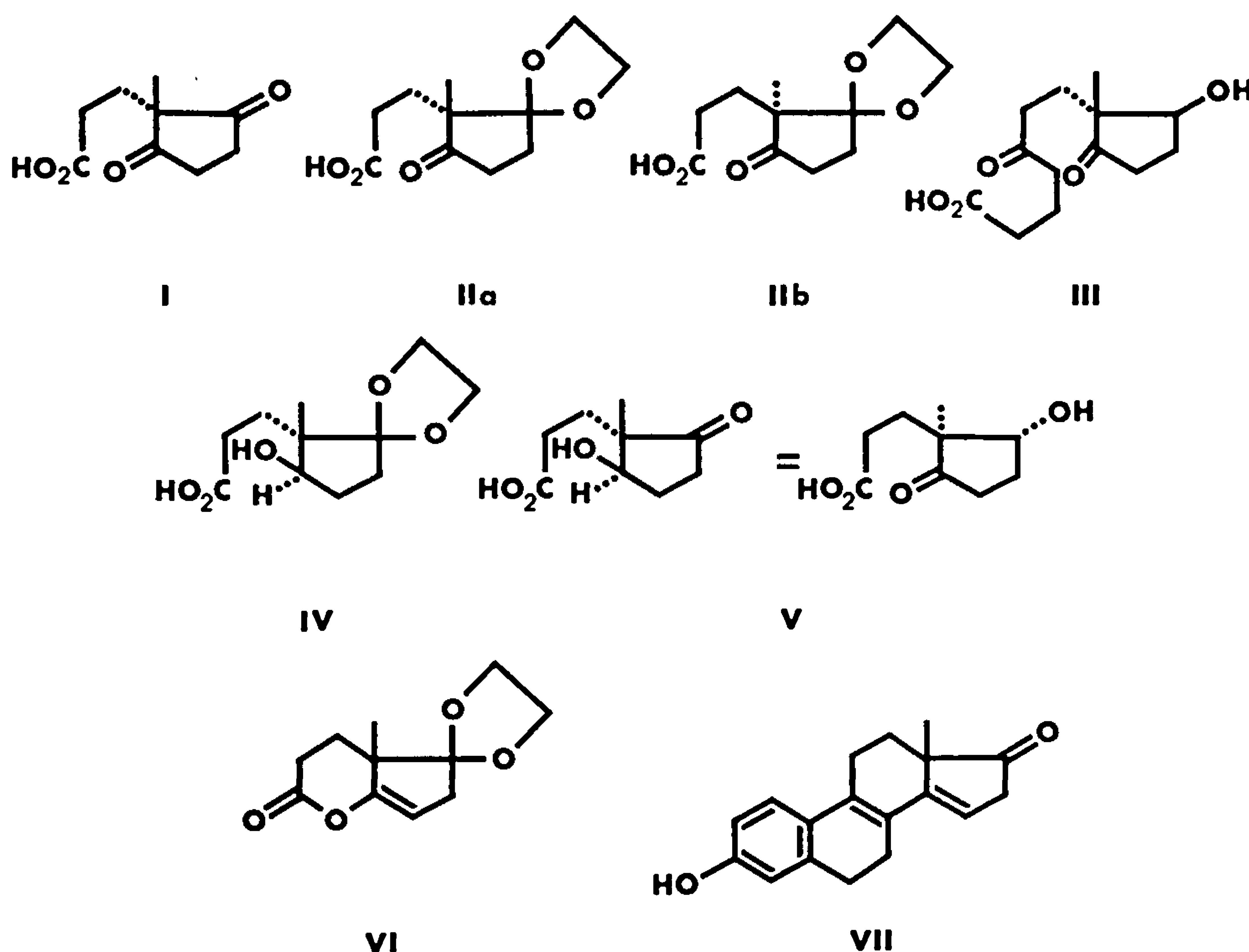
— l'étude du dichroïsme à température variable, puisque c'est là un moyen de déplacer l'équilibre en faveur de l'un des isomères de rotation. On opère de préférence à basse température pour favoriser l'isomère le plus stable;

— la mise en œuvre d'une transformation chimique, pour tendre le plus possible vers une structure déjà étudiée. On admet dans ce cas que l'équilibre des isomères de rotation sera peu différent pour le composé nouveau et pour le produit de référence;

— la suppression de l'équilibre à la faveur d'une structure devenue plus rigide, par annellation notamment. Cette voie entraîne sans doute une transformation chimique annexe qui peut être plus longue, mais elle apporte aussi une meilleure sécurité.

Nous décrivons dans cette Note l'exemple d'une récente synthèse totale stéroïde effectuée dans notre laboratoire ([3]), et au cours de laquelle furent tentés avec succès ces divers compléments d'étude.

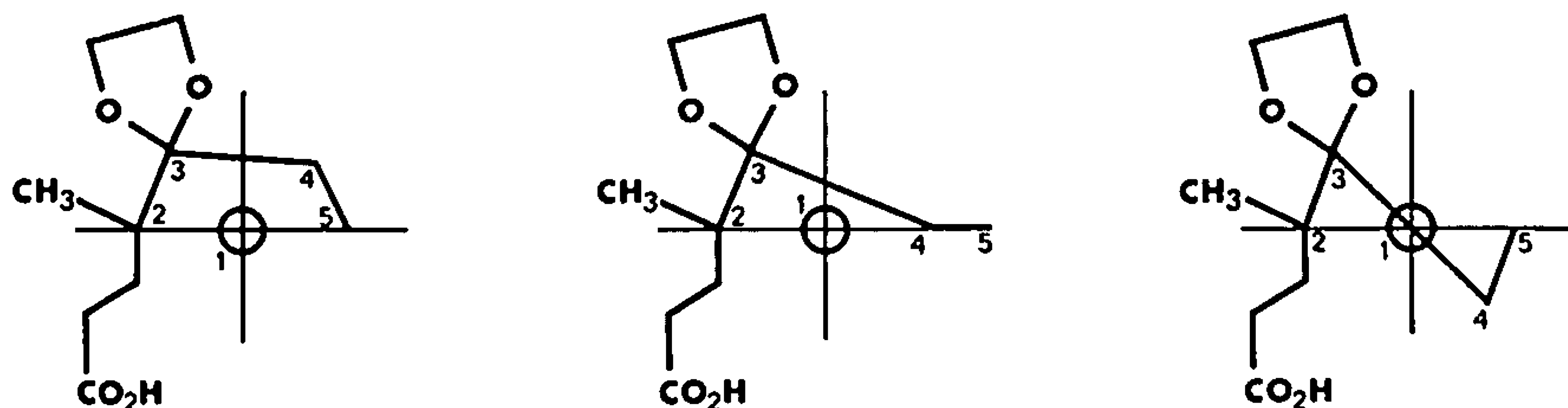
1. La dione prochirale, I, ayant été rendue asymétrique par passage au monodioxolane, il s'est agi d'abord de choisir l'énantiomère correct pour l'acide cétonique dédoublé, II.



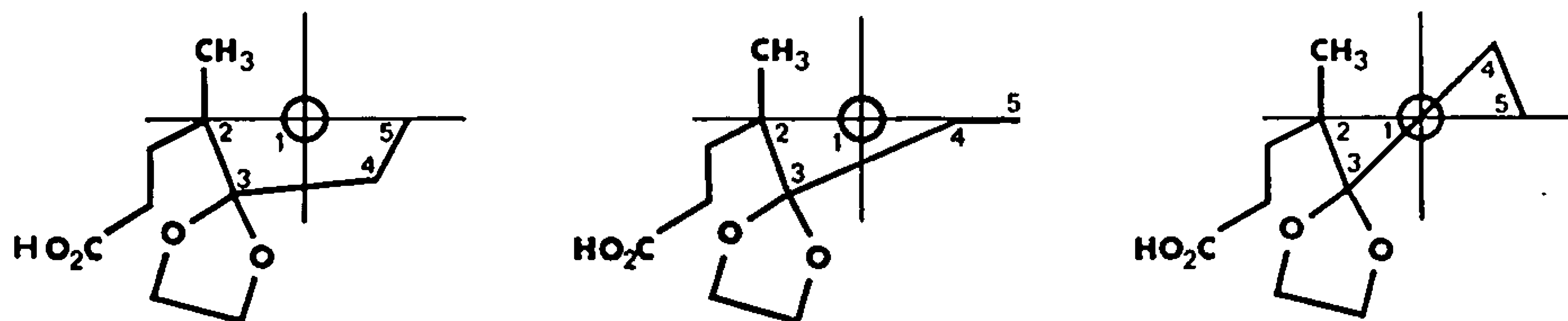
Pour une cyclopentanone de ce type, une mobilité conformationnelle apparaît possible ([4]). Les isomères de rotation de plus basse énergie de l'énantiomère II *a*, qui doit conduire à la série naturelle stéroïde, sont représentés sur la figure 1, selon les dispositions en usage dans la règle des octants. On voit que les différences entre les formes de dichroïsme positif et celles de dichroïsme négatif se réduisent au simple fait que, dans ces dernières (dichroïsme négatif), c'est le méthyle qui adopte une position

axiale ou pseudo-axiale, alors que, dans les premières (dichroïsme positif), c'est la chaîne qui se trouve en telle position. Il est alors logique de considérer le méthyle comme moins encombrant que la chaîne et de supposer une énergie plus faible pour les isomères de rotation dont le dichroïsme est négatif ([5]). Néanmoins, la différence doit être faible et un équilibre des deux groupes de formes reste possible.

Cette hypothèse se trouve confirmée par l'étude de l'effet Cotton à la température de l'azote liquide ([6]). On observe en effet, par ce passage à — 195°, une profonde modification du dichroïsme, qui va jusqu'à



formes à dichroïsme positif de IIa



formes à dichroïsme négatif de IIa

Fig. 1.

l'inversion de signe (*fig.* 2). Ainsi, l'un des énantiomères (II *a*) présente à 307 nm un $\Delta\varepsilon$ de + 0,47 à température ambiante (trait plein). Il devient — 0,5 sous le refroidissement pratiqué (pointillé).

On conclut de ces mesures que les formes à dichroïsme positif sont moins stables que les autres et donc en concentration moindre à l'équilibre, à température ambiante, mais qu'elles présentent une amplitude absolue dichroïque plus forte que les formes négatives, puisque la valeur globale mesurée à 20°C reste positive.

Or, un tel phénomène aurait conduit à choisir le mauvais énantiomère si l'on s'était contenté d'appliquer à l'interprétation du dichroïsme à température ambiante la règle des octants (*fig.* 1), sans tenir compte de la possibilité d'un équilibre et de valeurs très différentes des $\Delta\varepsilon$, puisque les formes à dichroïsme négatif de II *a* avaient été jugées les plus stables.

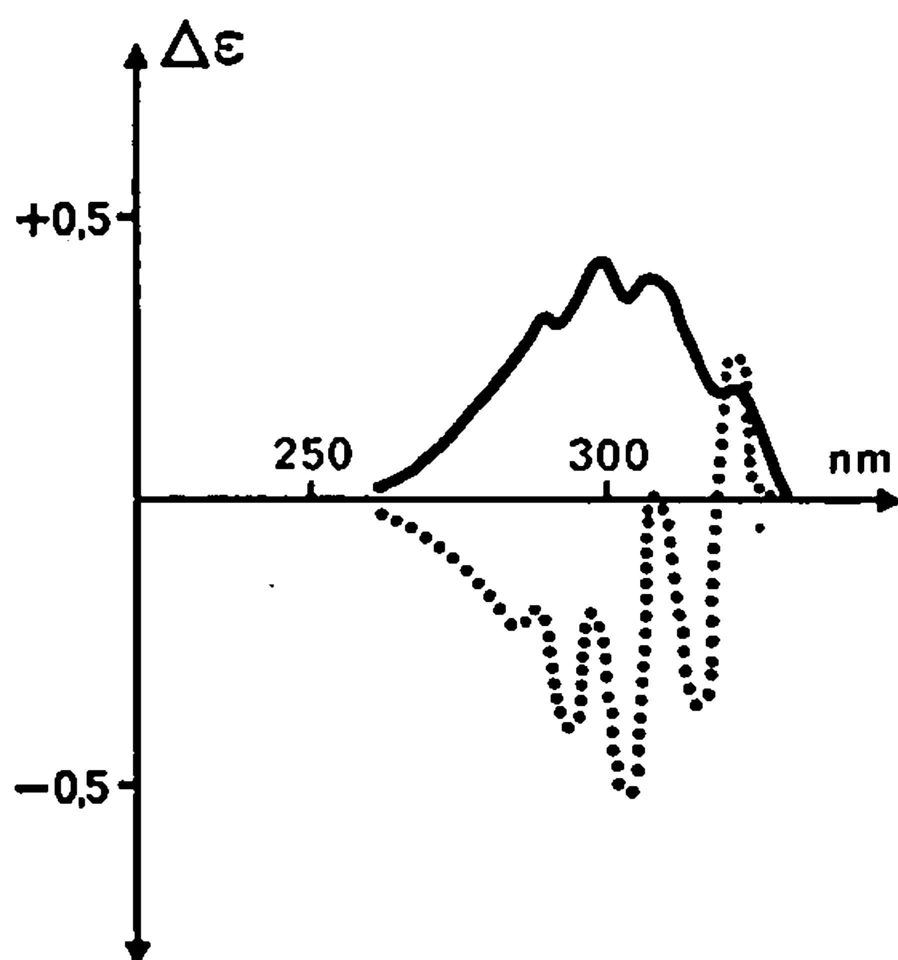
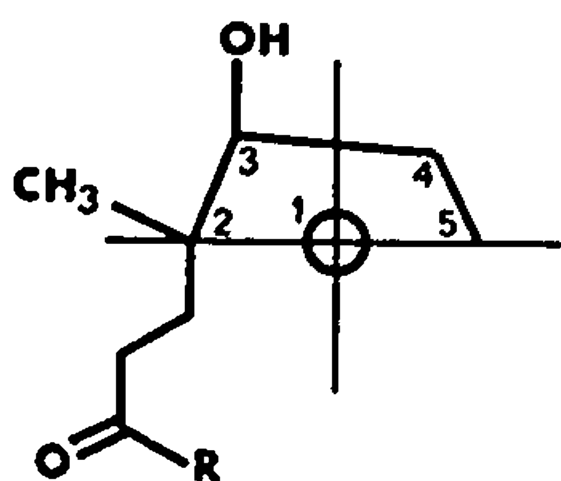
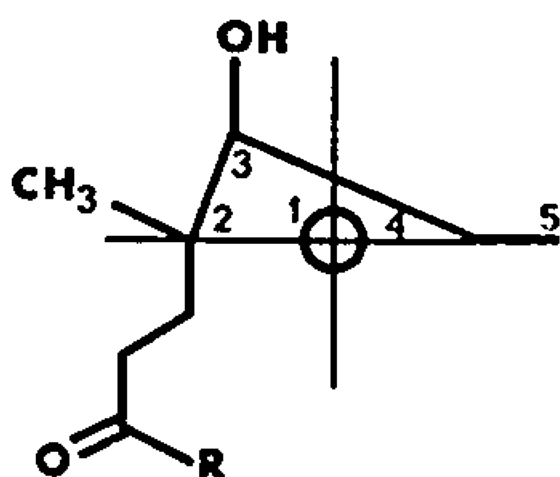
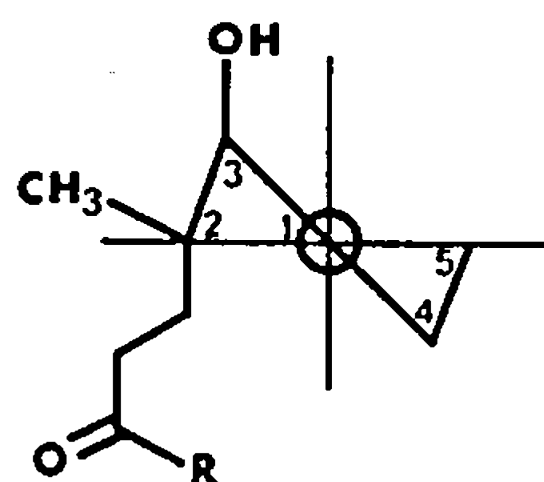


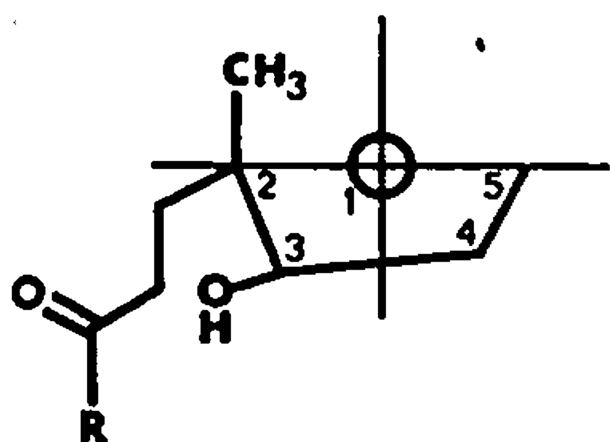
Fig. 2.

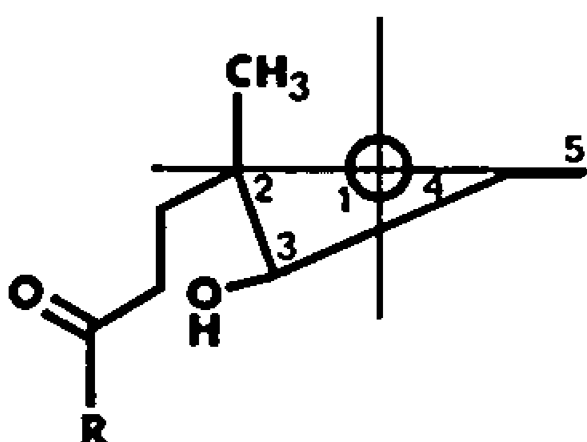


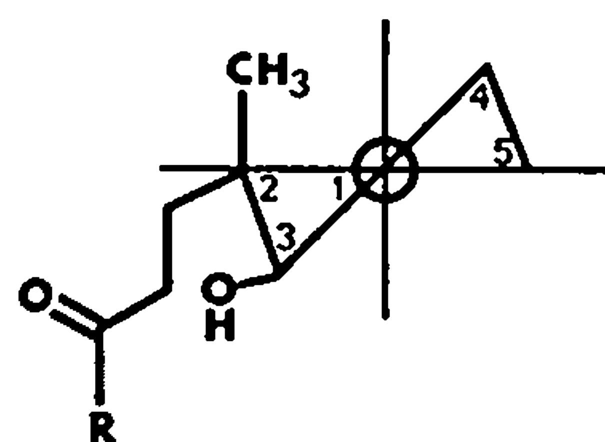




formes à dichroïsme positif de III







formes à dichroïsme négatif de III

Fig. 3.

Au contraire, les mesures à basse température laissent pressentir que l'énantiomère de dichroïsme positif à 20°C est bien celui qui doit conduire à la série stéroïde naturelle. L'incertitude pour cette déduction est cependant de reposer sur l'hypothèse, assez légère, selon laquelle les formes à méthyle axial seraient plus stables que celles à chaîne axiale. Il est donc indispensable de confirmer d'une autre manière le choix envisagé.

2. L'application de la deuxième voie précitée était possible car nous disposions d'un produit modèle, le cétol-acide III, provenant d'une autre synthèse totale stéroïde ([7]) où l'énantiomère de dichroïsme négatif ($\Delta\varepsilon_{302} = -0{,}53$ en dioxane) avait conduit à la série stéroïde naturelle. Avec ce produit, III, les possibilités d'équilibre sont beaucoup plus réduites

car, pour l'énantiomère « naturel », les formes à dichroïsme négatif offrent un seul substituant axial, le méthyle, alors que les formes à dichroïsme positif en posséderaient deux, la chaîne et l'hydroxyle (*fig.* 3).

Les mesures à basse température confirment ce point de vue, car s'il apparaît sur la courbe (en pointillé) une structure fine marquée, ce qui est fréquent à basse température, la force rotationnelle ne varie que très peu (*fig.* 4).

Pour se rapprocher de ce modèle, le carbonyle du cétoacide dioxolane, II *a*, a été réduit par le borohydrure puis l'hydroxyacide dioxolane obtenu, IV, a été hydrolysé en cétolacide, V. Accessoirement, il a été vérifié

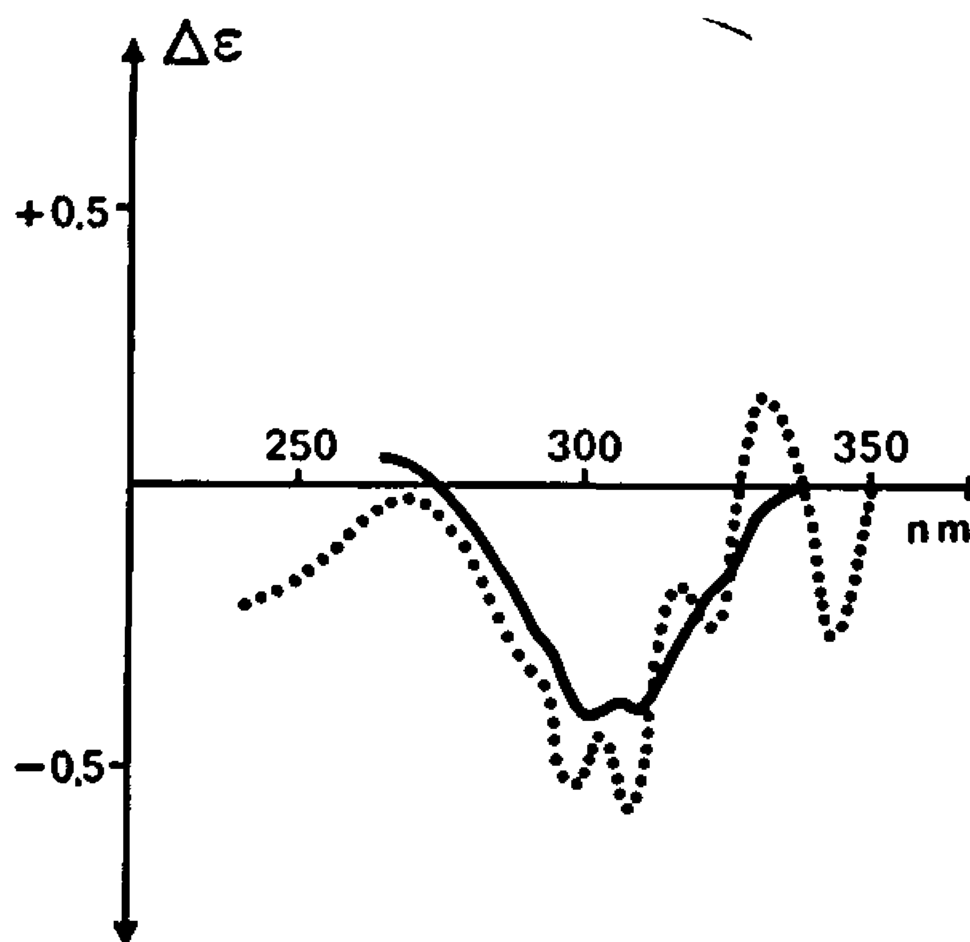


Fig. 4.

en R. M. N. que le méthyle et l'hydroxyle se trouvaient bien dans une disposition *cis*. Si l'on excepte la variation en bout de la chaîne, les composés III et V sont énantiomères. C'est bien ce que confirme sur le cétolacide V le dichroïsme circulaire de signe opposé à celui de III : $\Delta\varepsilon_{300} = +0{,}61$ en dioxane. Le faible écart en amplitude peut être attribué à la nature légèrement différente de la chaîne latérale dans les deux produits.

3. La troisième voie envisagée présentait sur la précédente l'intérêt de rendre moins nécessaire la détection d'un équilibre éventuel par mesure à basse température, puisqu'on rigidifiait la structure par annellation. Elle devait donc être préférée, sous réserve de transformations chimiques accessibles et d'une étude dichroïque déjà connue sur le produit résultant. Ce pouvait être ici le cas du cétoacide dioxolane II *a*.

L'annellation de II *a* a été obtenue par simple lactonisation. Avec la nouvelle lactone bicyclique, VI, la mobilité conformationnelle est pratiquement inexistante. Son dichroïsme est très élevé : $\Delta\varepsilon_{229} = -11$. Sachant, d'autre part, rattacher son signe à la configuration [8], le choix antérieur de l'énantiomère à dichroïsme positif pour II *a* s'est trouvé confirmé.

Une vérification ultime de nos déductions fut assurée en accédant à une diènestrone de la série naturelle, VII, à partir de l'énantiomère II *a*.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

(1) L. VELLUZ, J. VALLS et G. NOMINÉ, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 185.

(2) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603; 77, 1965, p. 842; L. VELLUZ, M. LEGRAND et M. GROSJEAN, *Optical Circular Dichroism* (Verlag Chemie, Academic Press, 1965).

(3) R. BUCOURT, M. VIGNAU et J. WEILL-RAYNAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967 (à paraître).

(4) C. OUANNES et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3611.

(5) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compound* (Mc Graw Hill, 1962).

(6) Le dichroïsme a été déterminé en solvant E. P. A. : éther distillé sur sodium (5 vol) + isopentane purifié par passage sur silicagel (5 vol) + éthanol distillé sur hydrure de calcium (2 vol).

(7) P. BELLET, G. NOMINÉ et J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 88.

(8) M. LEGRAND et R. BUCOURT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2241.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des agents acylants sur le cours de la réaction de Polonovski.* Note (*) de MM. **Adrien Cavé** et **Robert Michelot**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Le cours de la réaction de Polonovski dépend de la nature des agents acylants : l'oxyde d'amine (I) conduit, sous l'action de l'anhydride acétique, du chlorure d'acétyle et de l'anhydride trifluoroacétique, respectivement au N, N-méthylcyclohexylacétamide, à la cyclohexanone et à la β-aminoacétone (II). La structure des produits intermédiaires a été étudiée par R. M. N.

Les oxydes de méthylamines tertiaires réagissent avec l'anhydride acétique pour conduire au formaldéhyde et à l'acétamide de l'amine déméthylée correspondante. Cette réaction découverte par Polonovski [1] peut être effectuée avec d'autres agents acylants [[1], [2]], dont la nature peut, dans certains cas, orienter le cours de la réaction. C'est ainsi que Potier, Cavé et coll. [3] ont montré qu'un diméthylaminoxyde-3 stéroïde, se transforme, soit en acétamide de la monométhylamine-3 stéroïde, soit en céto-3 stéroïde, selon qu'il est soumis à l'action des anhydrides acétique ou trifluoracétique.

Compte tenu du mécanisme présumé de la réaction de Polonovski [4], ces résultats laissent supposer que l'ion immonium (B) ou (C) qui se forme intermédiairement dépend de la nature du réactif (schéma 1). Afin de vérifier cette hypothèse et de préciser les causes qui déterminent le cours de la réaction suivant la voie *a* ou *b*, nous avons eu recours à la résonance magnétique nucléaire pour l'étude de l'action des anhydrides acétique et trifluoracétique, et du chlorure d'acétyle sur le N-oxyde de N, N-diméthylcyclohexylamine (I). Cet oxyde d'amine, de structure simple, se rapproche de celui étudié par Potier et Cavé [3]. Le choix des réactifs a été effectué en tenant compte de l'hypothèse de B. Tchoubar, selon laquelle la force de la base X^- libérée dans le premier stade de la réaction [formation du cation ammonium (A)] (schéma 1) serait capable d'influencer l'évolution de la réaction.

Les expériences sont effectuées suivant le mode opératoire ci-dessous : l'oxyde d'amine (I) anhydre (1 mole), en solution dans le chloroforme, est ajouté à une solution chloroformique de l'agent acylant (2 à 4 moles). Le mélange réactionnel, agité, est maintenu à une température inférieure à 15° puis, après 30 mn, est versé dans l'eau. Par extraction à l'éther, les produits neutres sont séparés des produits basiques.

L'étude parallèle par R. M. N. des mélanges réactionnels avant hydrolyse, en solution dans $CDCl_3$ a été effectuée sur un appareil Varian A-60.

Lorsque l'agent acylant est l'*anhydride acétique*, on isole 85 % de N, N-méthylcyclohexylacétamide [correspondant à (D) du schéma 1]. L'étude par R. M. N. du mélange réactionnel avant hydrolyse montre la formation

de N-méthyl N-cyclohexyl acétoxyméthane [correspondant à (B')] et de N, N-diméthyl amino-1 acétoxy-1 cyclohexane [correspondant à (C')]. Cependant, nous n'avons pas encore réussi à isoler ce composé ni la cyclohexanone qui pourrait provenir de son hydrolyse.

Lorsque l'agent acylant est l'*anhydride trifluoracétique*, la réaction conduit essentiellement à la β-aminocétone (II) (schéma 2), dont l'instabilité ne permet pas son isolement à l'état pur. La structure de (II) a été démontrée par comparaison du spectre infrarouge de l'aminoalcool qui

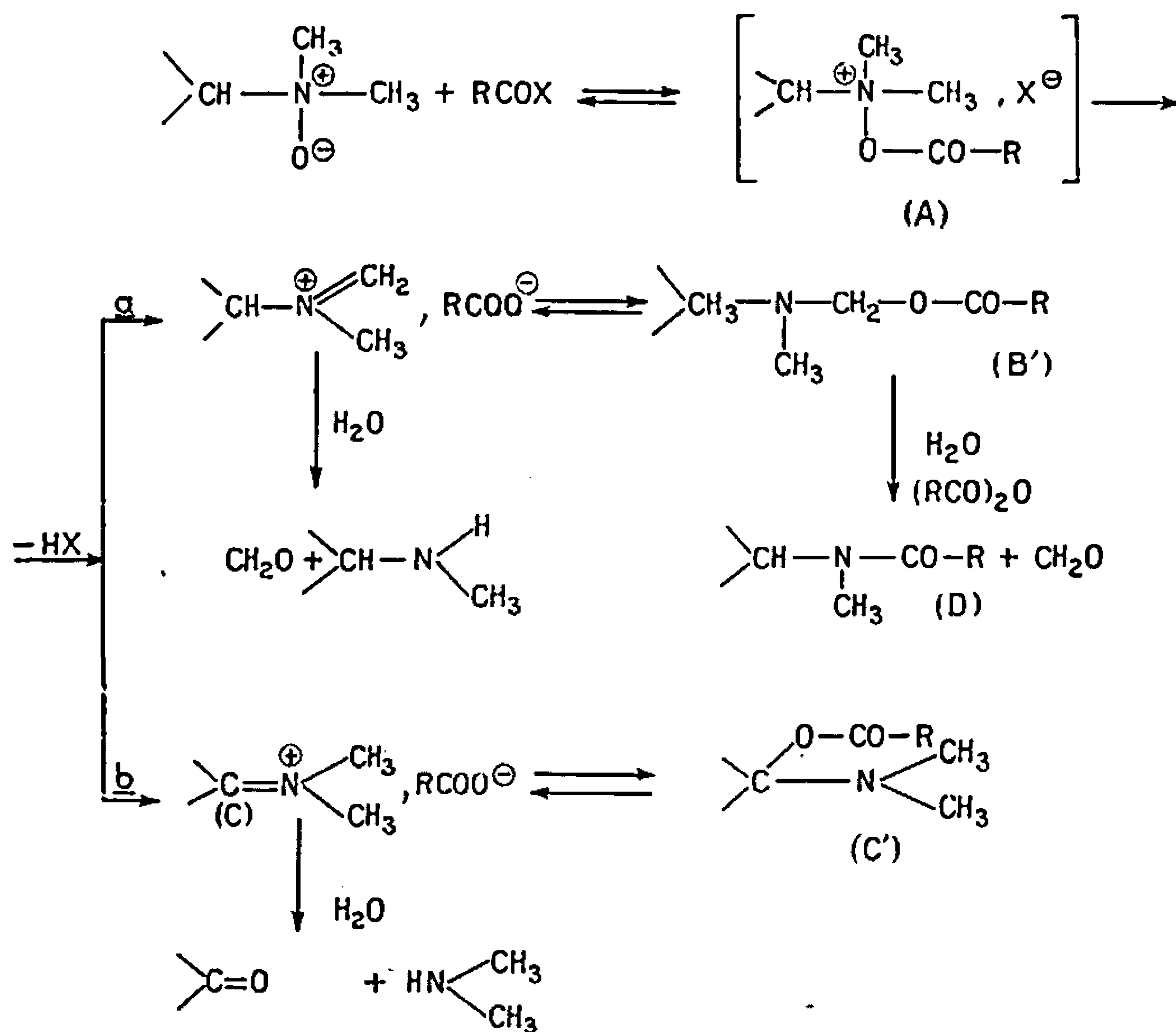


Schéma 1.

résulte de la réduction par $LiAlH_4$ avec celui de l'aminoalcool provenant de la réaction de Mannich effectuée dans le nitrométhane ([5]) (condensation de la cyclohexanone, de la N-méthylcyclohexylamine et du formaldéhyde). L'analyse par R. M. N. des composés intermédiaires résultant de l'action de l'anhydride trifluoracétique sur l'oxyde d'amine (I) indique la formation de deux ions immoniums (B_1) et (C_1). On peut donc penser que la condensation de l'ion (B_1) avec l'énamine (E_1) qui doit être en équilibre avec l'ion immonium (C_1) conduit à un ion β-amino-immonium dont l'hydrolyse fournit la β-aminocétone (II) (schéma 2). Cependant, il n'a pas encore été possible de démontrer, en toute rigueur, la présence de cet ion bien que certains signaux puissent lui être attribués.

Lorsque l'agent acylant est le *chlorure d'acétyle*, le rendement de la réaction n'est que de 40 %; ce faible rendement est probablement dû au blocage de la réaction par l'acide chlorhydrique libéré ([1]). On isole un mélange constitué de cyclohexanone et de β-aminocétone (II) (95-5 %).

Le produit intermédiaire qui est mis en évidence dans ce cas par R. M. N. est l'ion immonium (C_I).

Tous ces résultats cadrent bien avec le schéma général 1 que nous proposons. Ils montrent que la réaction évolue suivant les deux voies *a* et *b* en donnant naissance aux deux ions immoniums (B) et (C) ou aux esters de gem-amino alcools (B') et (C') ([6]). La proportion de ces intermédiaires dépend de la nature des agents acylants mis en jeu. Avec l'anhydride acétique, la réaction conduit aux esters de gem-amino alcools (B') et (C'), ce n'est pas le cas pour les deux autres agents acylants utilisés.

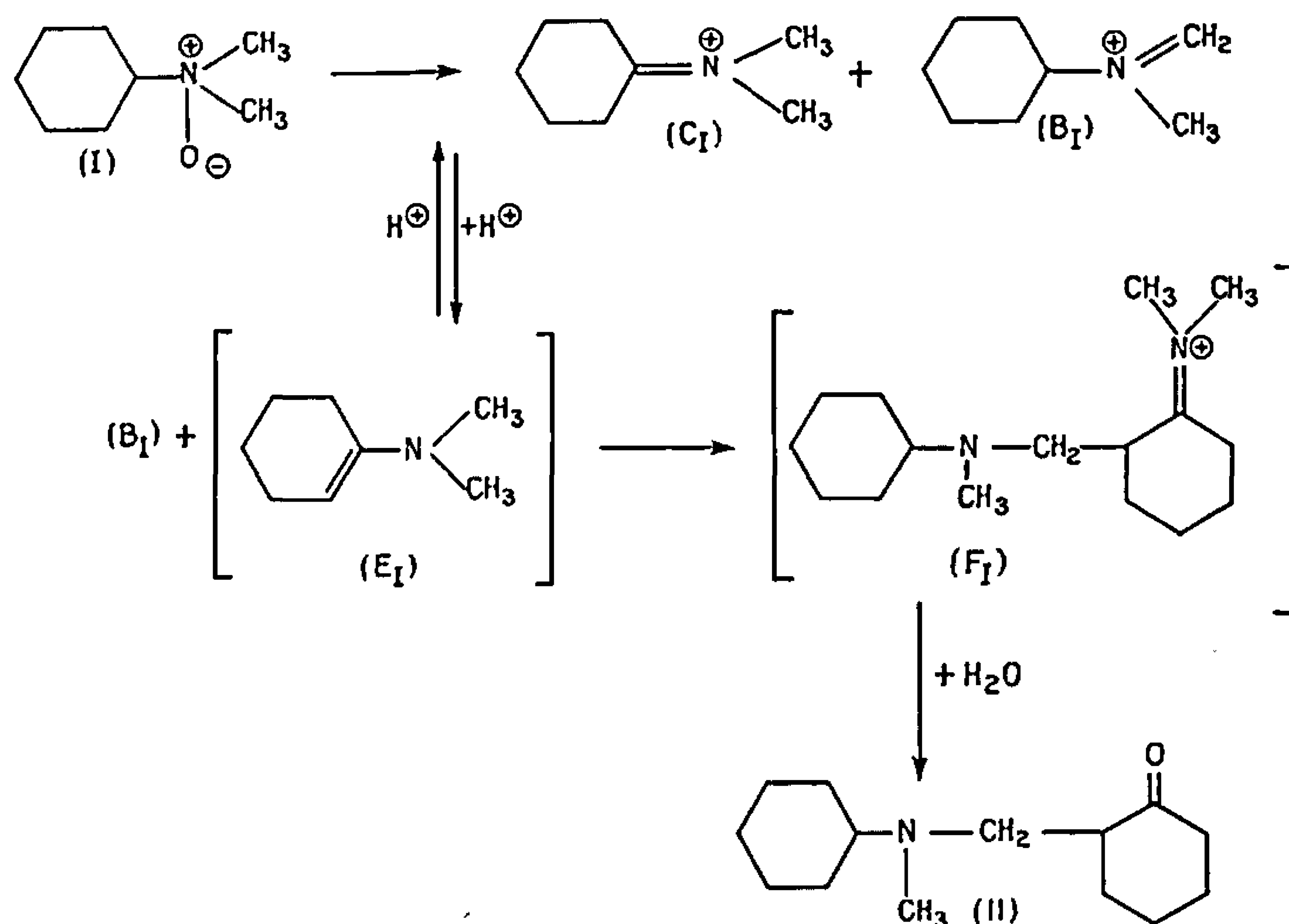


Schéma 2.

Cette différence est vraisemblablement due au fait que l'anhydride trifluoracétique ou le chlorure d'acétyle libère au cours de la réaction des acides forts (acide trifluoracétique ou acide chlorhydrique). Böhme a constaté, en effet, que les esters de gem-amino-alcools se transforment en présence des acides forts en ions immoniums correspondants ([7]).

Ces résultats montrent, en plus, que les produits directs de la réaction de Polonovski (mis en évidence par R. M. N.) se transforment lors du traitement du mélange réactionnel par l'eau. Les ions immoniums (B) et (C), par hydrolyse, engendrent les composés carbonylés et les amines secondaires correspondants, alors que les esters acétiques des gem-amino alcools (B') et (C'), conduisent à un mélange de composés carbonylés et d'acétamides. La formation de ces derniers résulte probablement de l'action des amines secondaires formées au cours de l'hydrolyse sur l'excès d'anhydride acétique. Il est connu que celui-ci réagit plus vite sur les amines que sur l'eau ([8]). Il semble, en outre, d'après les résultats obtenus, que c'est bien la basicité de l'ion X^-, libéré dans le premier stade de la

réaction, qui en détermine l'évolution ultérieure suivant la voie *a* ou *b*. Pour $X^- = Cl^-$, c'est l'hydrogène porté par le carbone le plus substitué qui participe à la réaction d'élimination conduisant à l'ion (C) alors que pour $X^- = CH_3CO_2^-$, anion considérablement plus basique, c'est surtout l'hydrogène du méthyle qui entre en jeu (formation de l'ion B). Pour $X^- = CF_3CO_2^-$, anion dont la basicité est située entre celles des deux anions précédents ([8]), les deux réactions d'élimination sont concurrentes.

Cette étude sera poursuivie sur des oxydes d'amines de structures différentes et avec d'autres agents acylants.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

([1]) M. Polonovski et M. Polonovski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1927, p. 1190.

([2]) R. Michelot et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3039.

([3]) A. Cavé, C. Kan-Fan, P. Potier et J. Le Men, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4681.

([4]) R. Huisgen, F. Bayerlein et W. Heydkamp, *Chem. Ber.*, 1959, p. 3223.

([5]) M. J. Brienne, C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1773.

([6]) La formation intermédiaire de l'ion acyloxyammonium (A) n'a pas été mise en évidence. Cependant lorsque la réaction avec l'anhydride trifluoracétique ou l'anhydride acétique est effectuée dans l'acide trifluoracétique, on voit apparaître des signaux qui peuvent être attribués à l'ion (A). Ce phénomène ainsi que l'ensemble de l'étude par R. M. N. de la réaction de Polonovski fera l'objet d'un Mémoire détaillé.

([7]) H. Böhme, H. J. Bohn, E. Köhler et J. Roehr, *Liebigs Annalen*, 664, 1963, p. 130.

([8]) Il n'est pas exclu cependant que l'acétamide puisse se former directement par action d'anhydride acétique sur le gem-amino-ester. Cette question est à l'étude.

(Institut de Chimie des Substances naturelles du Centre National de la Recherche scientifique, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcynols diastéréoisomères acycliques. Étude en R. M. N. d'oxydes de phosphine alléniques.* Note (*) de M[lles] **Danielle Dron**, **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'alcynures à la méthyl-4 méthoxy-3 pentanone-2 et la phényl-3 butanone-2 conduit à des résultats conformes à la Règle de Cram. Les configurations relatives des différents alcynols peuvent être déterminées par l'étude en R. M. N. des oxydes de phosphine alléniques correspondants.

L'étude conformationnelle en R. M. N. des oxydes de phosphine alléniques diphénylés correspondant aux produits d'alcynylation de la méthoxy-3 butanone-2 a été proposée comme moyen de détermination de structure de ces alcynols diastéréoisomères ([1]). La stéréochimie de l'alcynylation de la cétone précitée s'est révélée en général conforme aux prévisions de la Règle de Cram (isomère érythro prédominant) ([2]). L'éthynylation de la méthoxy-3 butanone-2 par l'acétylure de lithium dans l'ammoniac liquide conduit toutefois à une inversion complète (75 % d'isomère thréo) de la stéréochimie de la réaction. Afin de généraliser la méthode de corrélation et d'éclaircir le comportement particulier de l'acétylure de lithium, l'ensemble de l'étude a été étendu à la méthyl-4 méthoxy-3 pentanone-2 et à la phényl-3 butanone-2. Les principaux résultats sont groupés dans le tableau I.



$$RR'CH{-}CO{-}CH_3 + R'{-}C{\equiv}C\mathcal{M} \rightarrow RR'CHC(CH_3)(OH)C{\equiv}CR'.$$

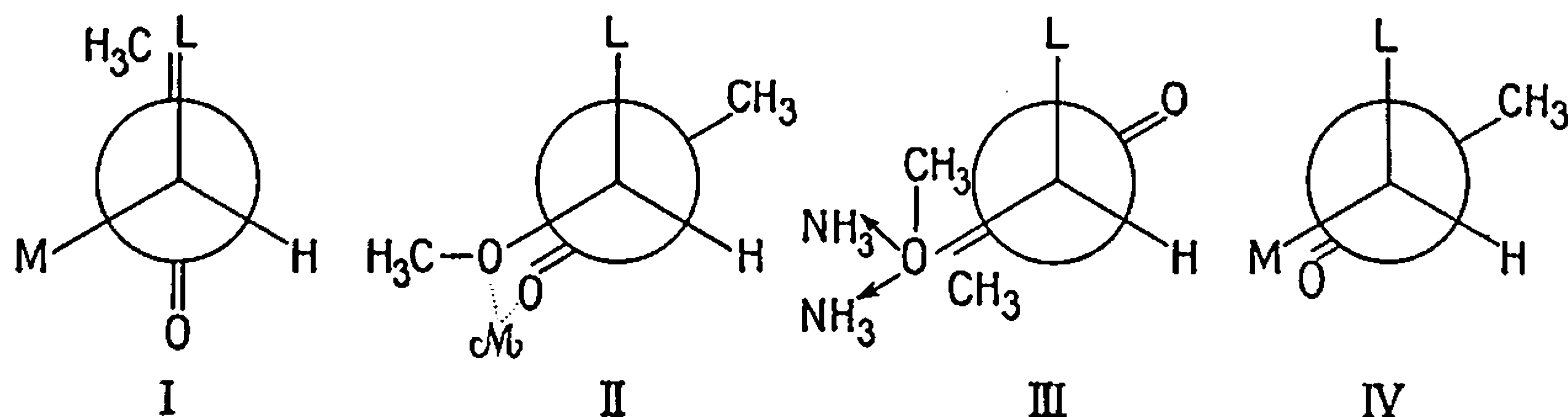
TABLEAU I.

Cétone de départ...	Méthyl-4 méthoxy-3 pentanone.						Phényl-3 butanone-2.					
R'.	H.				CH_3.	C_6H_5.	H.				CH_3.	C_6H_5.
$\mathcal{M}$.......	Li	Li	Mg	KOH	Mg	Mg	Li	Li	Mg	KOH	Mg	Mg
Solvant...	NH_3	Benz.	THF	THF	THF	THF	NH_3	Benz.	THF	THF	THF	THF
T (°C)....	—35	20	20	20	20	20	—35	20	20	20	20	20
Érythro (%)....	62	91	100	92	100	100	0	25	12	19	30	24
Thréo (%)....	38	9	0	8	0	0	100	75	88	81	70	76

Benz. = Benzène.

Toutes ces alcynylations sont hautement stéréospécifiques, en accord avec les prévisions de la Règle de Cram. Seul, l'acétylure de lithium, dans l'ammoniac liquide, favorise l'entrée inverse du groupement alcynyle.

L'importance de ce phénomène est cependant moindre que pour la méthoxy-3 butanone-2. Ces résultats seraient imputables aux conformations des états intermédiaires de la réaction.

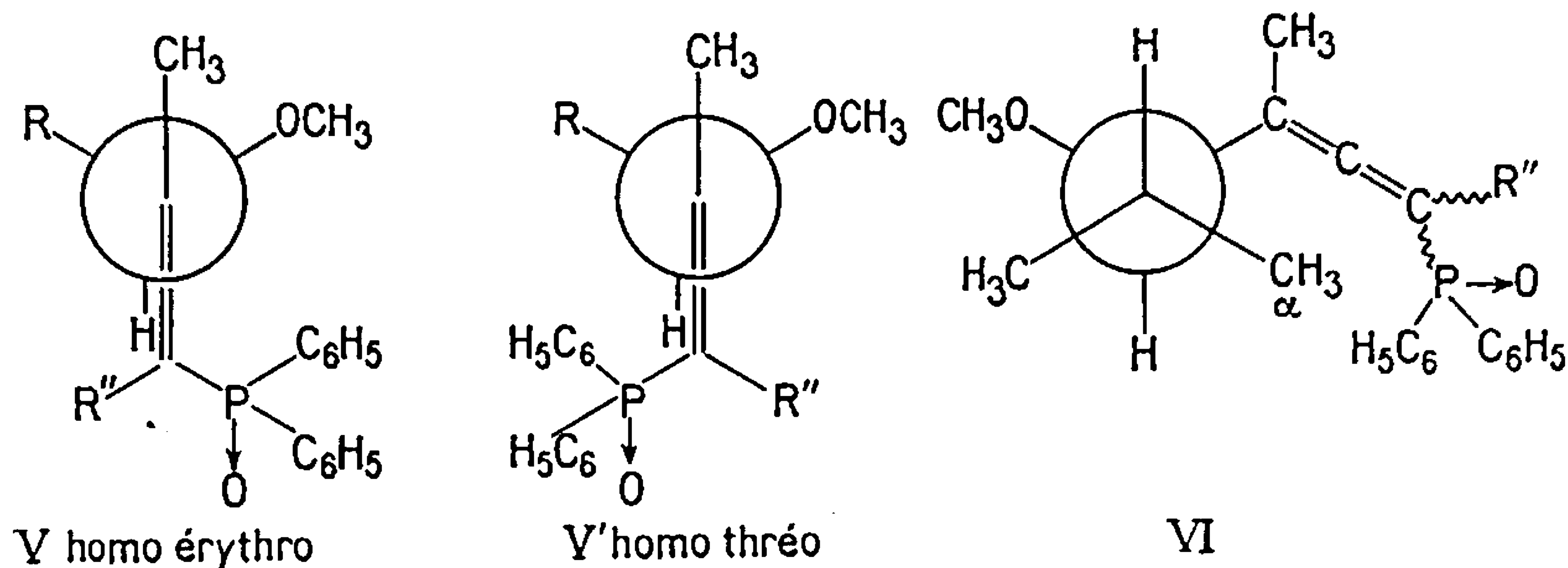


Pour les cétones méthoxylées ($M{=}OCH_3$) dans des solvants aprotiques, les modèles (I) et (II) [2] permettraient de justifier une grande stéréospécificité. Dans l'ammoniac liquide [4] la solvatation du groupe méthoxyle augmente la taille de ce dernier et engage les doublets *p* de l'oxygène, empêchant ainsi la chélation (II) [3]. Les conformations (III) et (IV) [4] peuvent être envisagées. En effet, le groupe méthoxyle solvaté pourrait être considéré comme le plus volumineux par rapport à $L = CH_3$ justifiant ainsi l'importance de l'inversion observée. Lorsque $L = i\text{-}C_3H_7$, l'effet stérique de la solvatation du méthoxyle est relativement diminué.

La stéréochimie de l'alcynylation de la phényl-3 butanone-2 s'explique par les conformations (I) ou (IV) et ne semble pas affectée par les solvants.

Pour la phényl-3 butanone-2 les équilibrations sont faciles (THF, KOH, 20°) et constituent un bon moyen d'accès aux alcynols érythro (en 1 h, le mélange comporte 44 % d'isomère érythro).

L'étude en R. M. N. [1] des oxydes de phosphine alléniques diphénylés correspondant aux méthoxy-3 alcynyl-2 butanols-2 a permis de déterminer la conformation « statistique » de tels oxydes : pour ces conformations, on doit s'attendre à un déplacement vers les champs relativement forts du signal du proton méthoxylique de l'isomère homo érythro, les signaux des protons du groupe R devant subir le même genre de déplacement pour l'isomère homo-thréo.



V homo érythro V' homo thréo VI

Ce phénomène est effectivement observé pour R = isopropyle. Une nette amplification de l'effet d'anisotropie ([5]) est également remarquée.

Les deux méthyles du groupe isopropyle ne sont pas équivalents. Dans l'isomère homo-thréo, l'effet très important s'exerce pratiquement sur un seul des méthyles.

La conformation (VI), la plus favorable stériquement, rend compte de cette sélectivité de l'effet. Dans l'isomère homo-thréo, le groupe phosphoryle est situé au-dessus du plan : le phénomène d'anisotropie affecte en conséquence le méthyle α.

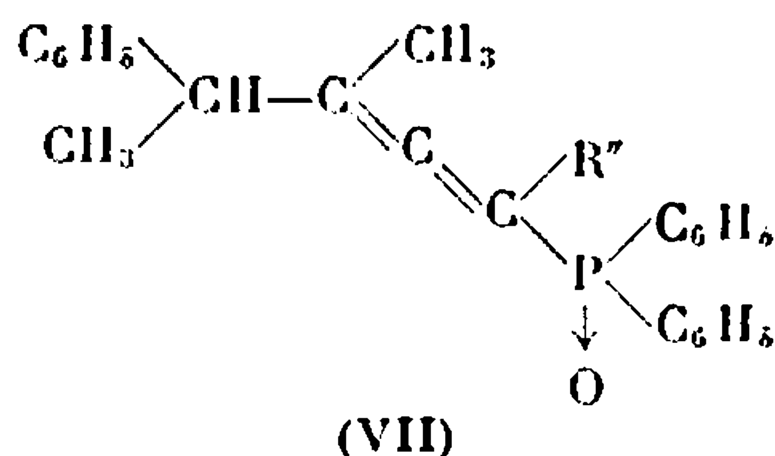
TABLEAU II.

R.	R″.	δ (OCH_3) (Hz). Érythro.	Thréo.	Δδ.	δ (CH_3) (Hz). Érythro.	Tréo.	Δδ.
CH_3	H ([1])	170	186	16	66	50,5	15,5
	CH_3 ([1])	167	186	19	60	42	18
	C_6H_5 (*)	166,5	189	22,5	64,5	41	23,5
$(CH_3)_2CH$	H	160	190	30	51 (**)	17 (***)	34
	CH_3	148,5	–	–	49,5 (**)	–	–
	C_6H_5	148,5	184	36,5	46 (**)	7,5 (***)	38,5

(*) Les alcynols de départ ont été obtenus par condensation magnésienne : 70 % érythro, 30 % thréo. (**) Position moyenne des deux doublets. (***) Position du doublet du méthyle α. (« Varian A 60 », $CDCl_3$, réf. int. T. M. S.)

Les chiffres du tableau permettent de conclure à une augmentation de l'effet d'anisotropie avec la taille du substituant R″; de semblables phénomènes ont déjà été constatés ([6]).

L'attribution de la stéréochimie des alcynols dérivant de la phényl-3 butanone-2 a été admise d'après des spectres infrarouges. Seul l'isomère thréo (cinétique) donne lieu à un phénomène de chélation ([7]) (CCl_4 : dilution, 10^{-2} M). Cette chélation très faible : $\Delta\delta = 30\ cm^{-1}$, est difficile à observer pour l'isomère érythro où elle impliquerait une position éclipsée des deux méthyles.



(VII)

TABLEAU III.

R″.	δ (CH_3) (Hz). Thréo.	Érythro.	δ (H) (Hz). Thréo.	Érythro.	δ (H) (*). Thréo.
H	69,8	64,5	188,5	176	395
CH_3	68	60,5	186,5	176,5	395
C_6H_5	67,5	64,5	194	180	395

(*) Deux protons aromatiques.

Les considérations précédentes ne peuvent être appliquées aux oxydes de phosphine (VII). Pour les isomères homo-érythro, on constate un léger déplacement relatif, vers les champs forts, des signaux des protons du méthyle situé sur le carbone asymétrique et un déplacement plus considérable dans le même sens du signal du proton tertiaire. Pour l'isomère homo-thréo, deux protons aromatiques se distinguent nettement, par le déplacement notable de leur signal vers les champs forts.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) D. Dron, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1883.
(2) D. J. Cram et Elhafer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5828.
(3) D. J. Cram et Kapecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2748.
(4) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1957, p. 1367.
(5) C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
(6) J. P. Battioni, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 991.
(7) Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 742.

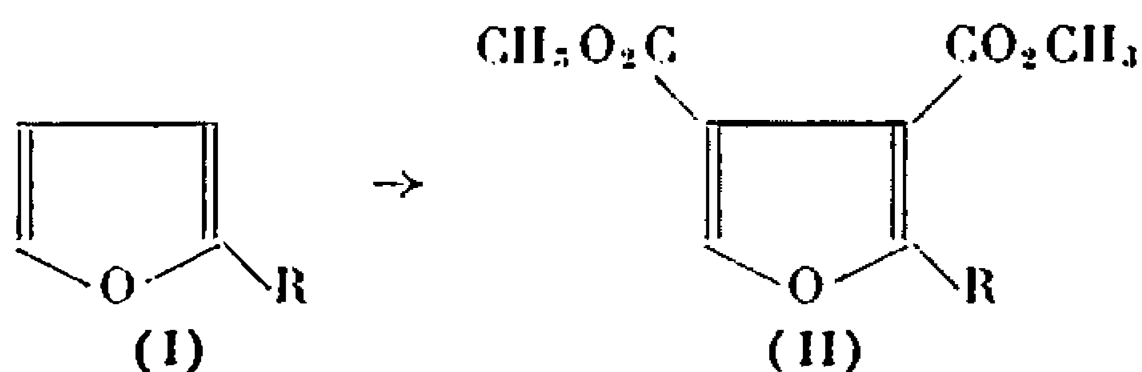
(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. associée à l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension de la synthèse diénique aux composés furanniques substitués en α par des groupements électroattracteurs.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou-Gomès**, transmise par M. Henri Normant.

L'acétylènedicarboxylate de méthyle se condense avec les furylcétones, les furamides, les furoates. Dans les mêmes conditions, les imines du furfural se résinifient, et les nitrofurannes sont inactifs.

Les dérivés du dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 ne sont isolables que dans le cas des N-monoalkylfuramides. Dans les autres cas, après une hydrogénation partielle des produits d'addition, suivie d'une réaction d'Alder-Rickert, on obtient de nouveaux dérivés α-substitués du dicarbométhoxy-3.4 furanne.

Des recherches antérieures ([1]) ont permis de mettre en évidence la réactivité diénique des dérivés du furanne substitués en α par des groupements électroattracteurs (I) (R = CHO, CN, CO_2CH_3). Ces composés (I) réagissent avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle pour former des produits d'addition qui, après hydrogénation partielle, conduisent par réaction d'Alder-Rickert à des dérivés α-substitués du dicarbométhoxy-3.4 furanne (II).



Les résultats positifs déjà obtenus nous ont incité à appliquer le schéma réactionnel à d'autres dérivés furanniques portant en α une fonction cétone, amide, ester, imine, etc.

A. Cétones furanniques juxtanucléaires, (I) (R = COR'). — Indépendamment du radical R', les cétones α-furanniques conduisent aux acyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes (II) (R = COR'). Le rendement en dérivé acylé (II) varie entre 25 % (R'= aryl) et 44 % (R'= alkyl).

De tous ces composés α-acylés la littérature semble ne signaler que le premier terme (R'= CH_3), obtenu selon Gilman et coll. ([2]) par réaction de Friedel et Crafts. Gilman indique un point de fusion de 108°. Recristallisé dans le tétrachlorure de carbone ou l'éthanol, le dérivé que nous obtenons fond à 78°. Le spectre infrarouge est en bon accord avec la structure proposée et ressemble à celui de l'homologue supérieur (R'= C_2H_5).

$\nu_{C=O\,(ester)}$ 1725 cm^{-1} (très large); $\nu_{C=O\,(cétone)}$ 1680 cm^{-1}.

Lorsque R' est benzénique, la fréquence $\nu_{C=O\,(cétone)}$ est plus basse : 1650 à 1640 cm^{-1}.

Par suite d'une légère décomposition lors de la distillation, il est préférable d'isoler directement les aroyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes dès la fin de la pyrolyse : pour cela, le produit résiduel est décoloré sur charbon actif et recristallisé dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Ces

diesters ne donnent pas de dérivés cristallisés de la fonction cétonique. Le groupe carbométhoxy en position 3 jouerait un rôle analogue à celui du méthyle dans l'*o*-méthylbenzoyl-2 furanne, composé qui ne donne pas de dérivé cristallisé, à la différence de son isomère *p*-méthylé [3].

Les constantes des produits acylés (II) (R = COR') sont résumées dans le tableau ci-dessous :

R'.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
CH_3	$C_{10}H_{10}O_6$	180/13	78	53,10	52,6	4,42	4,30
C_2H_5	$C_{11}H_{12}O_6$	182/11	37	55,00	54,9	5,00	5,20
C_6H_5	$C_{15}H_{12}O_6$	230/10	71	62,50	62,40	4,16	4,10
p-CH_3—C_6H_4	$C_{16}H_{14}O_6$	–	98	63,57	63,30	4,63	4,50
p-CH_3O—C_6H_4	$C_{16}H_{14}O_7$	–	141	59,62	60,60	4,35	4,30

Semicarbazones des acyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes : R' = CH_3, F 245° (éthanol).

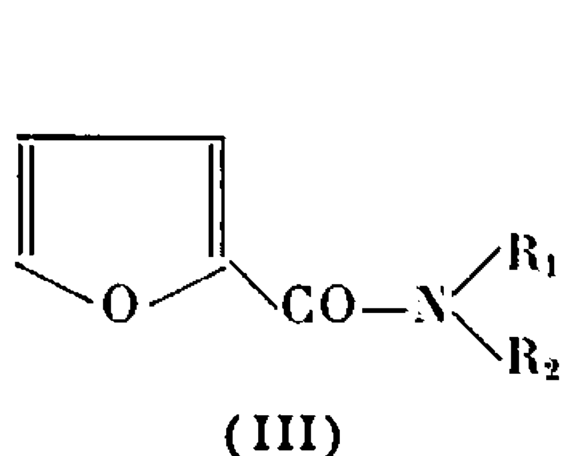
Analyse : $C_{11}H_{13}N_3O_6$, calculé %, C 46,64; H 4,59; N 14,85; trouvé %, C 46,25; H 4,9; N 14,80.

R' = C_2H_5, F 217° (éthanol).

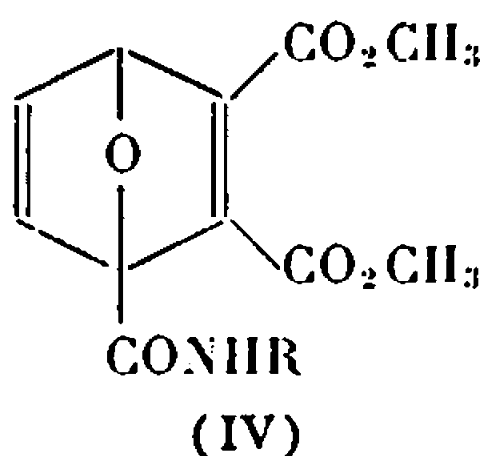
Analyse : $C_{12}H_{15}N_3O_6$, calculé %, C 48,48; H 5,05; N 14,14; trouvé %, C 48,50; H 5,40; N 14,10.

B. Furamides (III). — En raison du rendement élevé en dérivés d'addition ou de pyrolyse (54 à 80 %), la réactivité des N-alkyle furamides avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle rappelle celle des dérivés furanniques *non* substitués par un groupement électroattracteur.

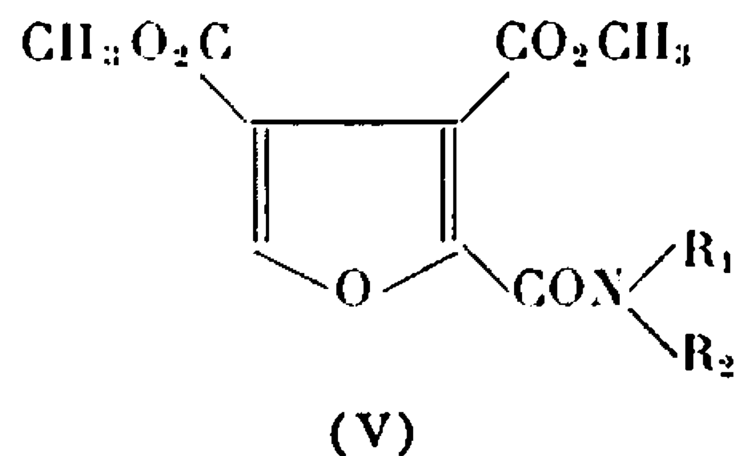
Les N-*monoalkylfuramides* (III) (R_1 = H; R_2 = *n*-C_3H_7 ou *n*-C_4H_9) conduisent aux (N-alkyle) carboxamido-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 (IV). Ces dérivés sont des solides cristallisés, facilement isolables. Dans ce cas, nous n'avons pas jugé utile d'appliquer la réaction d'Alder-Rickert.



(III)



(IV)



(V)

(IV *a*) R = *n*-C_3H_7 : F 81-82° (Cl_4C); Rdt 80 %.

Analyse : $C_{14}H_{17}NO_6$, calculé %, C 56,95; H 5,76; N 4,74; trouvé %, C 56,80; H 6,0; N 4,60.

(IV *b*) R = *n*-C_4H_9 : F 93° (Cl_4C); Rdt 65 %.

Analyse : $C_{15}H_{19}NO_6$, calculé %, C 58,25; H 6,15; N 4,53; trouvé %, C 57,60; H 6,35; N 4,50.

Les spectres infrarouges des composés (IV *a*) et (IV *b*) sont très voisins. Ils rappellent ceux d'autres dérivés de cette série [1]. On note, en

particulier : ν_{NH} 3 330 cm^{-1}; $\nu_{\text{C=O ester}}$ 1720 cm^{-1}; $\nu_{\text{C=O amide}}$ 1680 cm^{-1}; $\nu_{\text{C=C conjugué}}$ 1635 cm^{-1}.

Les N-*dialkylfuramides* (III) $\left(R_1 = R_2 = C_2H_5 \text{ et } -N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix} = \text{pipéridino}\right)$ ne nous permettent pas d'isoler les produits d'addition, mais nous avons obtenu les diesters-amides (V) par réaction d'Alder-Rickert.

(V *a*) $R_1 = R_2 = C_2H_5$: $\acute{E}_{12}$ 212-213°; n_D^{19} 1,5030; très visqueux; Rdt 60 %.

Analyse : $C_{13}H_{17}NO_6$: calculé %, C 55,12; H 6,01; N 4,94; trouvé %, C 55,50; H 6,20; N 5,15.

(V *b*) $-N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix}$ = pipéridino : $\acute{E}_{10}$ 238-239°; F 64° (Cl_4C). Très forte tendance à la surfusion (n_D^{19} 1,5230). Rdt 54 %.

Analyse : $C_{14}H_{17}NO_6$: calculé %, C 56,95; H 5,76; N 4,74; trouvé %, C 56,80; H 6,20; N 4,65.

En *infrarouge*, les *spectres* des produits (V *a*) et (V *b*) présentent les bandes principales suivantes :

$\nu_{\text{C=O ester}}$ 1725 cm^{-1} (très large); $\nu_{\text{C=O amide}}$ 1630 cm^{-1} (large).

Les bons rendements en dérivés (IV) et (V) semblent indiquer une faible désactivation du noyau furannique par le groupement amide. Aussi était-il permis d'espérer que les furamides (III) puissent réagir avec l'anhydride maléique; mais tous les essais ont été infructueux.

C. Furoates. — En vue d'une généralisation de la méthode déjà décrite ([1]), nous avons utilisé différents furoates d'alkyle pour obtenir des triesters mixtes du tricarboxy-2.3.4 furanne (II) ($R = CO_2R'$) difficilement accessibles par d'autres voies. Le tableau suivant résume les constantes et les analyses de ces produits.

R'.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	n_D^{19}.	d_4^{21}.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
C_2H_5....	$C_{11}H_{12}O_7$	188/11	56	–	–	51,56	51,70	4,68	4,90
n-C_3H_7...	$C_{12}H_{14}O_7$	192/12	–	1,4867	1,254	53,33	53,50	5,18	5,35
i-C_3H_7...	$C_{12}H_{14}O_7$	194/15	65	–	–	53,33	53,80	5,18	5,40
n-C_4H_9...	$C_{13}H_{16}O_7$	198/10	–	1,4844	1,234	54,93	55,9	5,63	5,70
i-C_4H_9...	$C_{13}H_{16}O_7$	206/17	–	1,4858	–	54,93	54,80	5,63	5,60

Tous les dérivés solides ont été recristallisés dans le mélange éther/éther de pétrole.

Tous les résultats obtenus dans cette Note confirment que, dans la plupart des dérivés du furanne substitués en α par des groupements électroattracteurs $\left(CN, CHO, COR, CO_2R, -CON\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix}\right)$, le noyau furan-

nique conserve son caractère diénique. L'acétylènedicarboxylate de méthyle constitue alors un diénophile de choix, mais il reste toujours à expliquer l'origine de l'inactivité constatée avec l'anhydride maléique.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

(1) L. Mavoungou-Gomès, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1764.

(2) H. Gilman, R. R. Butner, N. O. Calloway et J. A. V. Turck Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 907.

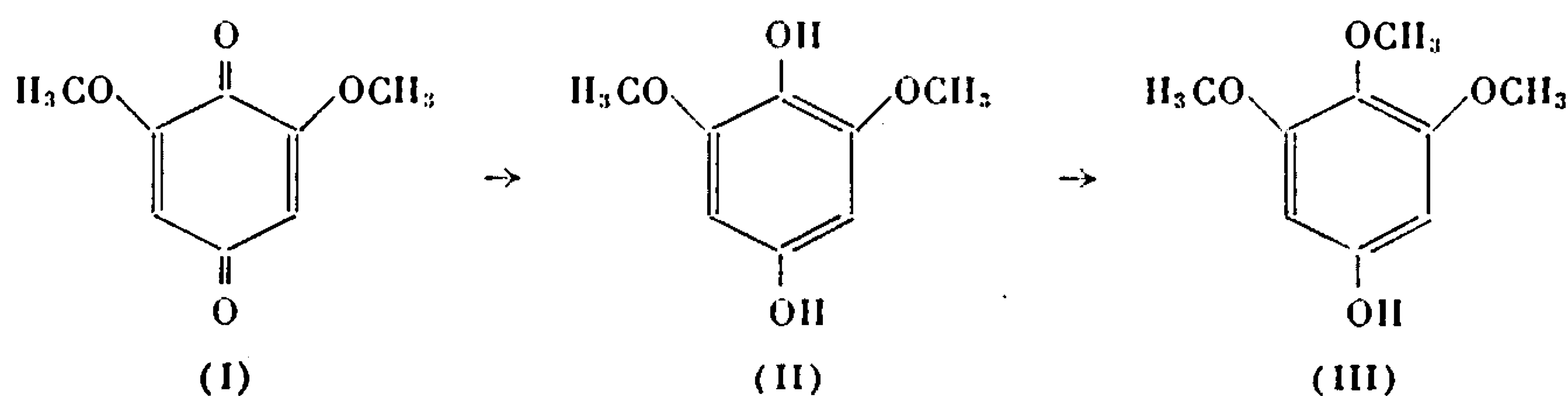
(3) Maxim et Zugravescu, Fulga, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1339.

(*Université Catholique de l'Ouest, Équipe de Recherches C. N. R. S.*, n° 14, B. P. n° 858, *Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de la diméthoxy-2.6 benzoquinone* ([1]). Note ([*]) de MM. **Jean Andrieux** et **Gérard Emptoz**, transmise par M. Henri Normant.

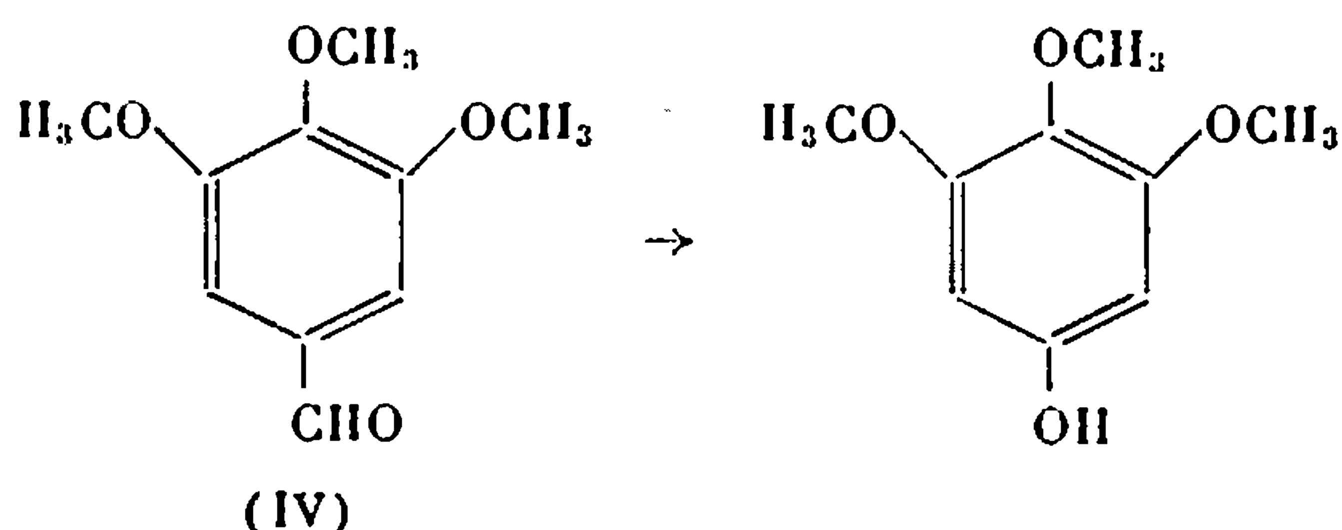
L'oxydation, selon la méthode de Baeyer-Villiger, du triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde et de l'hydroxy-4 diméthoxy-3.5 benzaldéhyde (aldéhyde syringique) conduit à la diméthoxy-2.6 benzoquinone.

La synthèse de l'antiarol (triméthoxy-3.4.5 phénol) (III), produit naturel extrait de l'*Antiaris toxicaria* ([2]), s'est révélée difficile. La première méthode, proposée par Will ([3]) et reprise par d'autres auteurs ([4]), consiste à méthyler totalement le pyrogallol, puis à oxyder le triméthoxy-1.2.3 benzène obtenu en diméthoxy-2.6 benzoquinone (I). Celle-ci, une fois réduite (II) par l'hydrosulfite de sodium, est finalement monométhylée par le sulfate de méthyle :

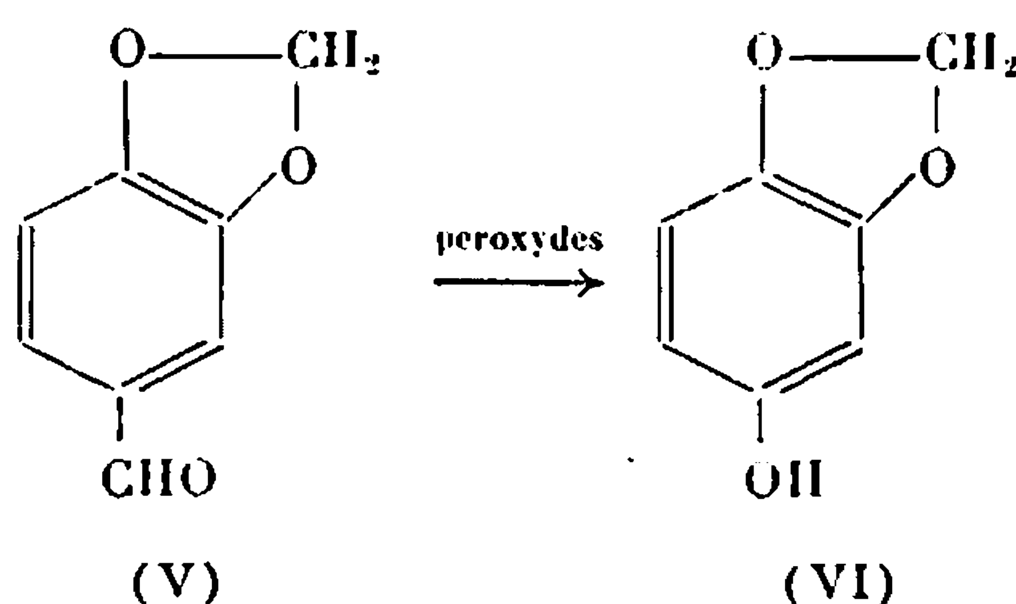


Une deuxième méthode, préconisée par Graebe et Sutter ([5]), consiste à effectuer la réaction de Sandmeyer sur la triméthoxy-3.4.5 aniline. Malheureusement, le rendement de cette réaction est faible (environ 10 %). Il semble toutefois que cette technique ait subi des améliorations ([6]).

A côté de ces deux importantes méthodes, il nous a paru intéressant d'oxyder directement le triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde (IV) en antiarol par la méthode de Baeyer-Villiger ([7]) :



D'une part, ce procédé avait été utilisé avec succès par Boeseken et coll. ([8]) pour transformer le pipéronal (V) en sésamol (VI), avec un rendement de 60 % :

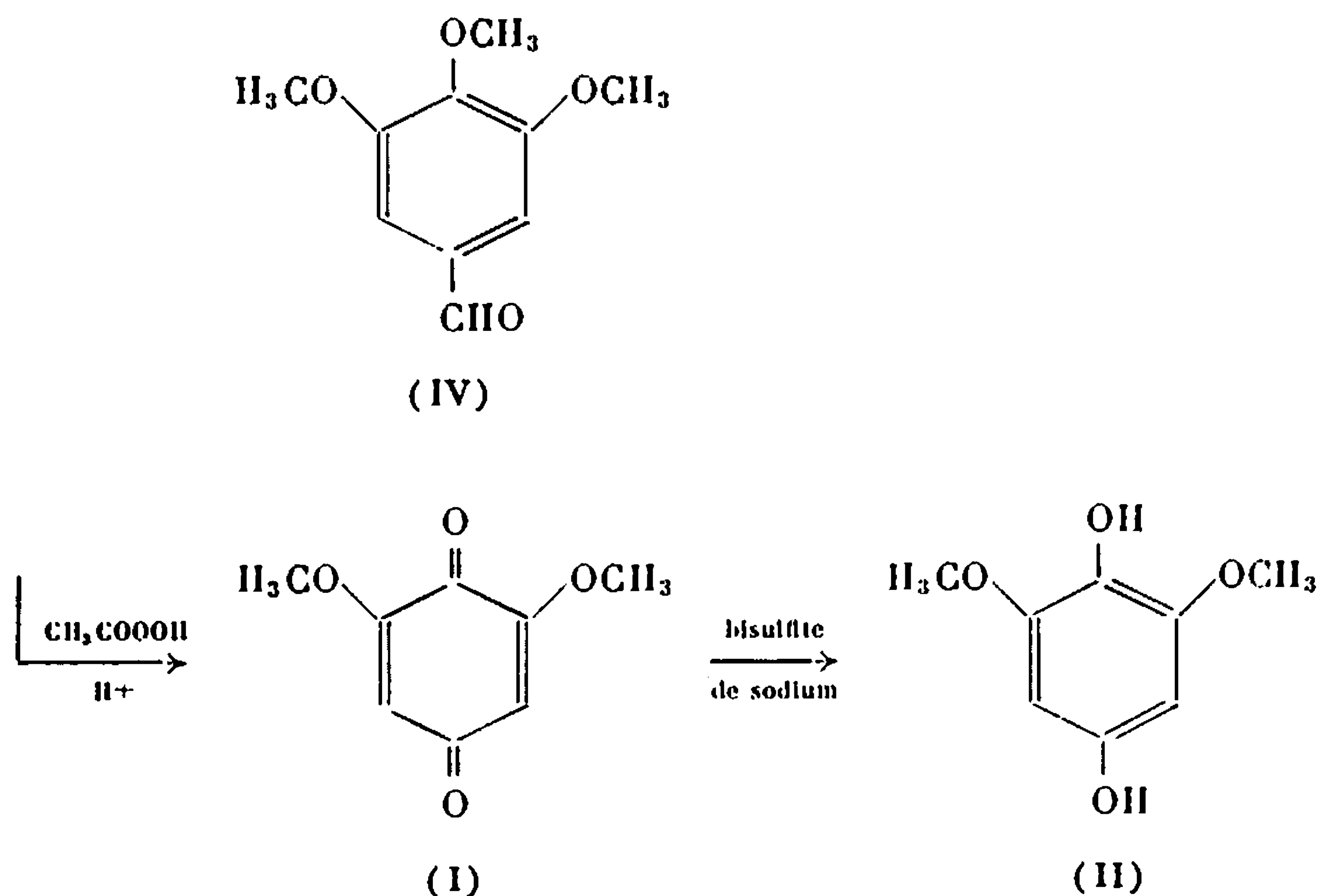


(V) (VI)

d'autre part, la matière première était facilement accessible.

Nous avons repris, dans un premier temps, les conditions préconisées par ces auteurs. A une solution de triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde dans l'acide acétique contenant 5 % d'acide sulfurique on ajoute de l'acide peracétique à 30 %. Une coloration rouge orangé apparaît progressivement et un léger effet thermique est observé qui nécessite un refroidissement pour maintenir le milieu à la température ordinaire. Après une quinzaine de minutes, le mélange réactionnel est jeté sur une solution glacée de bisulfite de sodium, afin d'éliminer les peroxydes (test avec une solution d'iodure de potassium). Le mélange se décolore rapidement. Par extraction à l'éther, on isole un produit fondant vers 160°C, possédant toutes les caractéristiques physiques d'un échantillon de diméthoxy-2.6 hydroquinone (II) de référence.

Il apparaît ainsi que le triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde subit à la fois une oxydation du type Baeyer-Villiger et une déméthylation en position 4, selon le schéma suivant :



(I) (II)

Un certain nombre d'essais ont été effectués en vue d'étudier quelques facteurs influant sur la réaction et d'éviter éventuellement la déméthylation, ce qui permettrait d'obtenir directement l'antiarol.

— En milieu neutre, par action d'une solution d'eau oxygénée dans l'éther, l'aldéhyde (IV) se transforme en acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque, ce qui correspond à une simple oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide.

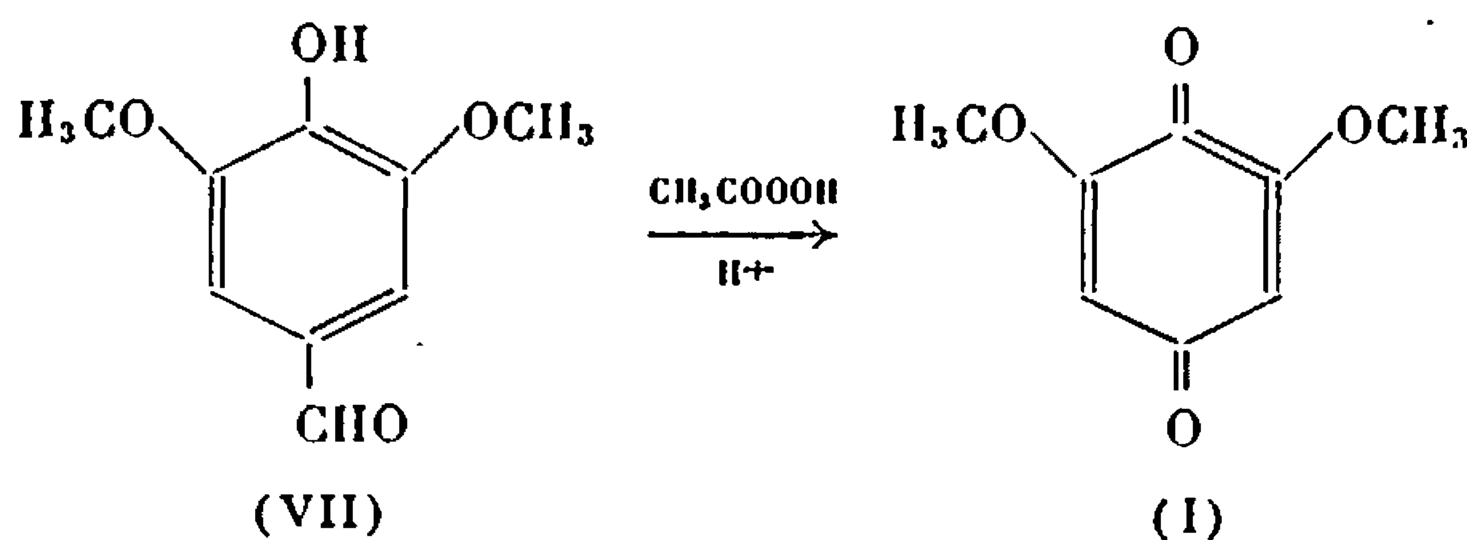
— En absence d'acide fort comme catalyseur, la réaction de l'aldéhyde (IV) avec l'acide peracétique est très lente, mais aboutit à la quinone (I).

— En présence d'acide fort, la vitesse de réaction est considérablement augmentée.

Nous avons donc adopté les conditions suivantes qui permettent d'isoler directement la quinone :

A une solution maintenue à 25°C de triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde dans l'acide acétique contenant 5 % d'acide perchlorique anhydre, on ajoute l'acide peracétique. La coloration rouge orangé du milieu réactionnel devient de plus en plus intense, et après un quart d'heure la quinone (I) précipite. On laisse la réaction se poursuivre encore une dizaine de minutes, puis le mélange est refroidi et dilué avec de l'eau distillée. Le précipité jaune orangé est filtré et lavé à l'eau. On recueille ainsi de fines aiguilles jaunes, fondant à 254°C. Une recristallisation dans l'acide acétique n'améliore que très peu le point de fusion, qui ne se trouve pas abaissé par mélange avec un échantillon de référence [litt., F 256°C ([4])]. Rdt 50 %.

L'aldéhyde syringique (VII), traité dans les mêmes conditions (acide peracétique, présence d'acide perchlorique en milieu acétique) fournit la quinone (I) avec un rendement de 40 %.



Notons toutefois que l'aldéhyde syringique est plus difficilement accessible que le triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde.

La diméthoxy-2.6 benzoquinone (I), dont nous décrivons une nouvelle voie d'accès, est un intermédiaire dans la synthèse de l'antiarol préconisée par Will. Rappelons enfin que ce produit naturel (I), extrait de nombreuses

plantes de la famille des Renonculacées et des Simarubacées, présente un intérêt bactéricide et antibiotique, qui a été signalé par différents auteurs [(9), (10)].

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) Travail réalisé avec l'aide d'une subvention de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(2) H. KILIANI, *Arch. Pharm.*, 234, 1896, p. 440.
(3) W. WILL, *Chem. Ber.*, 21, 1888, p. 607.
(4) M. JOUANNE, *Thèse Doctoral Sciences*, Paris, 1967.
(5) C. GRAEBE et M. SUTTER, *Ann. Chem.*, 340, 1905, p. 224.
(6) M. TOMITA et S. UEDA, *Yakygaku Zasshi*, 81, 1961, p. 724.
(7) R. ADAMS, *Organic Reactions*, Wiley, New-York, 9, 1957, p. 73.
(8) J. BOESEKEN, W. D. COHEN et C. J. KIP, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 815.
(9) H. K. J. PETERSEN et E. VERMEHREN, *Arch. Pharm. Chem.*, 51, 1944, p. 109 et 161.
(10) H. O. HUISMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1133.

*(Laboratoire de Phytochimie associé au C. N. R. S.,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue de Buffon, Paris, 5e.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductivité des solutions salines concentrées en fonction de la température et de la pression.* Note (*) de MM. **Jean Salvinien** et **Jean Molenat**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude, dont nous donnons ici les principaux résultats, a nécessité l'utilisation d'un appareillage important mis à la disposition de l'un de nous par la S. N. P. A., dans son laboratoire des hautes pressions de Pau.

La cellule de conductivité est placée à l'intérieur d'une cellule autoclave pouvant supporter des pressions supérieures à 2 000 kg/cm². Le fluide

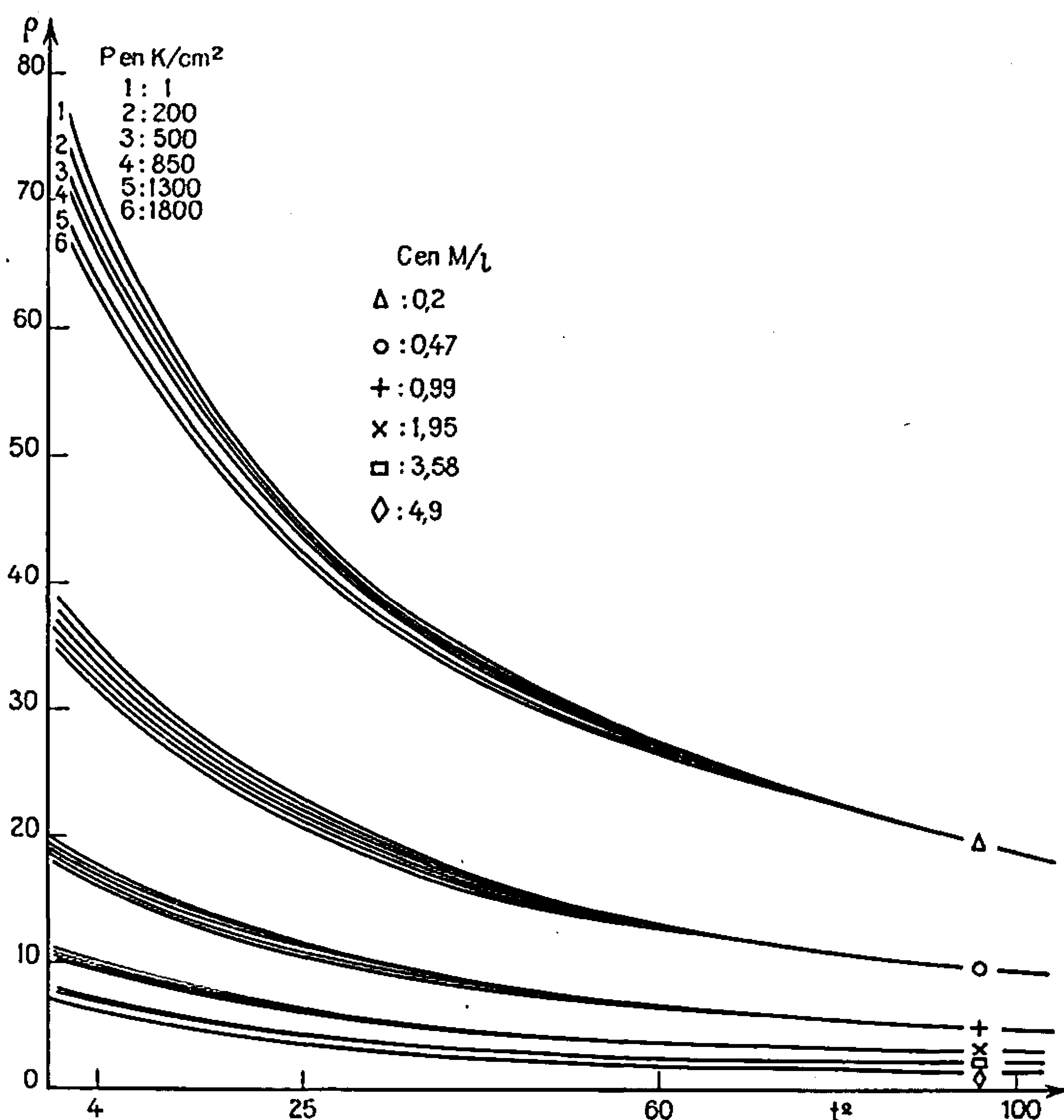


Fig. 1. — Courbes isobares de la résistivité des solutions de NaCl en fonction de *t*.

compresseur utilisé est l'heptane, car il n'altère pas la conductivité des solutions salines.

Pour obtenir les conductivités équivalentes Λ à partir des résistivités ρ, il est nécessaire de connaître le volume V de la solution à la pression P

utilisée. Il a donc été nécessaire de mettre au point un appareil destiné à mesurer la compressibilité des solutions et pouvant être placé dans un autoclave à hautes pressions. La solution est comprimée par l'intermédiaire de mercure et les variations de volume sont obtenues en mesurant, par un système électromagnétique, le déplacement du niveau du mercure à l'intérieur d'un tube calibré. Les résultats s'obtiennent avec une précision de l'ordre de 0,25 % et sont en bon accord avec ceux de Bridgman (¹).

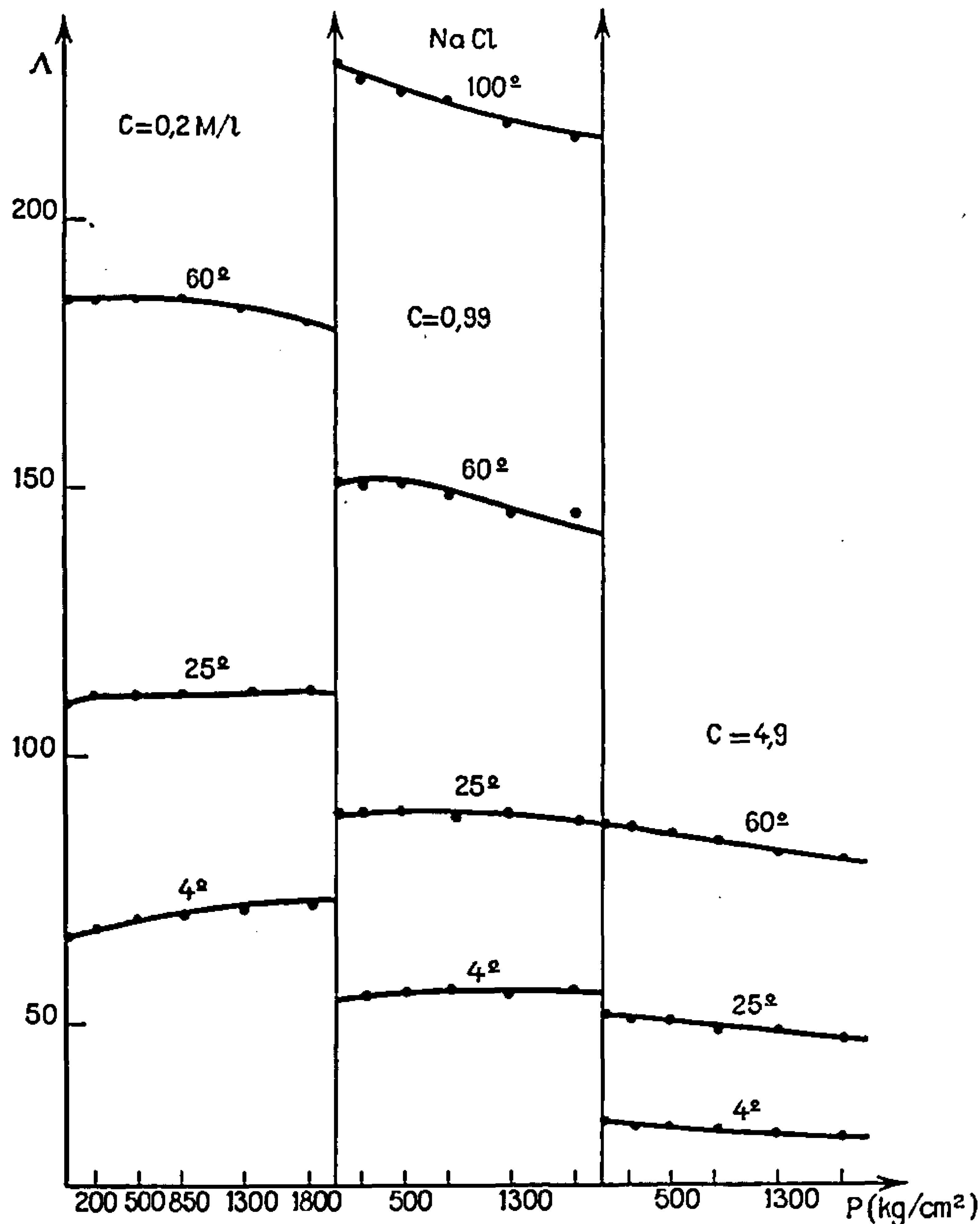


Fig. 2.

Les sels étudiés sont LiCl, NaCl, KCl, KI et $CaCl_2$. Les températures choisies sont 4, 25, 60 et 100°C. Les pressions varient entre 1 et 1800 kg/cm².

Comme on peut le voir sur les isobares représentant les variations de la résistivité ρ des solutions de NaCl en fonction de la concentration, c'est aux basses températures et aux faibles concentrations que l'influence de la pression est la plus marquée. A mesure que la température et la pression augmentent, cette influence devient de plus en plus faible (*fig.* 1).

Le plus souvent, les pentes des courbes $\Lambda = f(P)$ sont négatives. Cependant, pour les sels fortement hydratés tels que LiCl et NaCl, les

pentes sont positives aux basses températures et aux faibles concentrations (*fig.* 2). Brummer et Hills (2) ont déjà constaté ce phénomène en construisant les courbes $\log(\Lambda_P/\Lambda_1) = f(P)$ pour des solutions 0,018 N de KCl, à diverses températures.

La théorie de Franck et Wen (3), reprise par Nemethy et Sheraga (4), l'étude de la déstructuration de l'eau par les ions à l'aide des rayons X (4) et de l'infrarouge (5) permettent, parmi d'autres bases d'appréciation, de rendre compte qualitativement des résultats précédents.

(*) Séance du 16 août 1967.

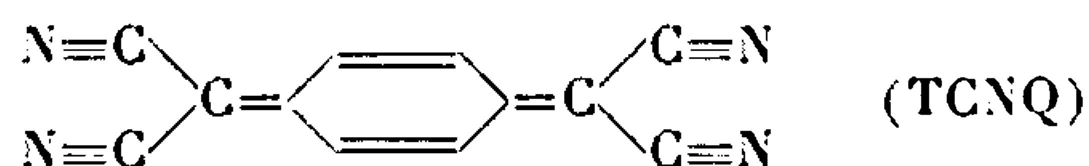
(1) Bridgman, *Amer. Inst. Phys. Hand.*, 2, p. 163.
(2) Brummer et Hills, *Trans. Faraday Soc.*, 10, 1961, p. 1828.
(3) Franck et Wen, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 133.
(4) Nemethy et Sheraga, *J. Chem. Phys.*, 36, 1961, p. 3382.
(5) Brady et Krause, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 464.
(6) Chopin et Buijs, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 8, 1963.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, rue Abbé-Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques complexes du tétracyanoquinodiméthane.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré la résistivité électrique et l'énergie d'activation de conductivité de certains complexes isolables, de stœchiométrie 1-2, formés entre les amines organiques et le tétracyanoquinodiméthane. Il s'agit d'une part de dérivés ammonium aliphatiques ou cyclaniques, et d'autre part d'espèces du même type obtenues à partir de bases hétérocycliques dérivées de la quinoléine, de l'acridine et de l'o-phénantroline.

1. Introduction. — On sait que le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) est un réactif électrophile capable de former des complexes stables avec les amines organiques. Certains de ces dérivés peuvent être isolés à l'état cristallisé. Ils correspondent soit à la stœchiométrie équimoléculaire $B^+ \ldots TCNQ^-$, soit au rapport 1-2 associé à la formule $B^+ \ldots TCNQ^-, TCNQ$.



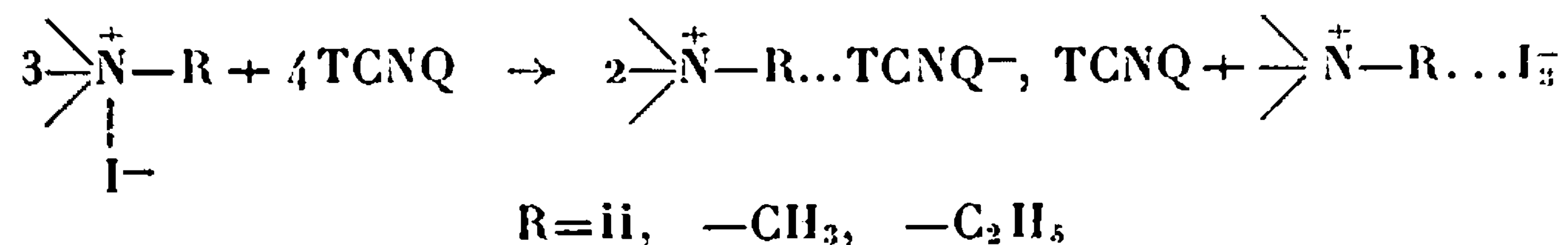
Les espèces 1-2 sont remarquables [1] par leur faible résistivité électrique (voisine de 1 Ω.cm à 25°C).

Afin de préciser si l'état de substitution du site ammonium avait une influence sur le comportement électronique de ces espèces, nous avons étudié systématiquement des composés obtenus à partir d'amines aliphatiques, cyclaniques et hétérocycliques.

2. Préparation des complexes. — 2.1. *Tétracyanoquinodiméthane.* — Ce réactif a été synthétisé à partir de la cyclohexanedione-1.4 en suivant le procédé décrit par D. S. Acker [2]. Il peut être réduit à l'état $TCNQH_2$ (F 246°C), soit dans l'acétone, par l'acide iodhydrique, soit, dans l'acide acétique, par l'acide thioglycolique.

2.2. *Complexes 1-2.* — Les complexes ont été préparés en utilisant principalement deux méthodes.

— *Méthode A :* Action d'un iodhydrate, d'un iodométhylate ou d'un iodoéthylate de la base organique azotée sur le TCNQ :



— *Méthode B :* Action de l'amine sur un mélange $TCNQ\text{-}TCNQH_2$:

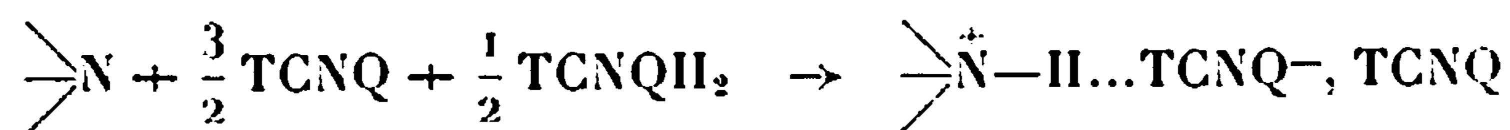


TABLEAU I.

Nature du cation.	Méthode de préparation.	Analyse. ( ) : valeur théorique. % C.	% H.	% N.	Résistivité à 25°C (Ω.cm).	Énergie d'activation (eV).
Triéthylammonium	A	70,4 (70,6)	4,9 (4,7)	24,8 (24,7)	6,5	0,18 (T < 30°C) 0,12 (T > 30 »)
Diéthyl-cyclohexyl-ammonium	A	72,1 (72,3)	5,1 (5,3)	22,4 (22,3)	6,8	0,27 (T < 30 ») 0,19 (T > 30 »)
Méthyl-diéthyl-cyclohexylammonium	A	72,5 (72,6)	5,3 (5,5)	21,9 (21,8)	1,6	0,035
Triéthyl-cyclohexyl-ammonium	A	73,2 (73,0)	5,9 (5,7)	21,2 (21,3)	6,8	0,16
Quinoléinium	A et B	73,9 (73,6)	3,1 (3,0)	23,4 (23,4)	0,5	0,03
Quinoléinium N-méthylé	A	74,5 (73,9)	3,5 (3,2)	22,8 (22,8)	2,5	–
Méthyl-2 quinoléinium	A et B	73,5 (73,9)	3,2 (3,2)	23,0 (22,8)	0,6	0,04
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	A	74,5 (74,2)	3,2 (3,5)	21,9 (22,3)	1,6	0,07
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	A	74,1 (74,5)	4,1 (3,8)	21,8 (21,7)	36	0,21
Benzo-7.8 quinoléinium	B	76,7 (75,5)	3,4 (3,1)	21,5 (21,4)	0,6	–
Benzo-7.8 quinoléinium N-méthylé	A	75,0 (75,8)	3,2 (3,3)	21,1 (20,9)	1,3	0,04
Acridinium	A et B	74,8 (75,5)	3,1 (3,1)	21,3 (21,4)	0,3	0,025
Acridinium N-méthylé	A	75,1 (75,7)	2,7 (3,3)	21,0 (21,0)	0,8	0,025
Acridinium N-éthylé	A	76,0 (76,0)	3,6 (3,6)	20,8 (20,4)	1400	0,24
O-phénanthrolinium	B	72,9 (73,3)	3,5 (2,9)	23,1 (23,8)	0,7	–
O-phénanthrolinium N-méthylé	A	73,0 (73,6)	3,1 (3,2)	23,4 (23,2)	1,2	0,025
O-phénanthrolinium N-éthylé	A	74,1 (73,9)	4,0 (3,4)	22,8 (22,7)	2400	0,28

Les composés d'addition ainsi obtenus ont été recristallisés dans l'acétonitrile et leur pureté contrôlée par analyse élémentaire. Ce sont des produits cristallins noirs.

3. MESURE DES RÉSISTIVITÉS. — Les essais ont été effectués en courant continu avec un pont équipé d'un millivoltmètre « S. E. N. » type « J. 100 E ». Les produits sont pulvérisés et mis sous forme de disque par compres-

sion (10 t/cm²). Ils sont soumis à deux broyages et pastillages successifs afin d'éviter les effets d'anisotropie. Les résistances mesurées sont faibles (de l'ordre de 0,1 Ω) et les contacts sont assurés par du mercure dans une cellule sans anneau de garde, analogue à celle qui a été décrite par L. T. Yu ([3]). Les expériences sont effectuées à intensité constante. Un système thermostatique dont la température peut être réglée entre — 30 et + 60°C permet d'étudier la variation de la conductivité dans cet intervalle.

La reproductibilité des mesures a été contrôlée en opérant avec des échantillons provenant d'opérations de synthèse différentes; les écarts observés n'ont jamais dépassé 10 % (généralement inférieurs à 5 %).

4. Résultats expérimentaux (tableau I). — A 25°C, la plupart des composés examinés ont une résistivité ρ proche de 1 Ω.cm. En fonction de la température absolue T, celle-ci évolue suivant la loi exponentielle

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

Les valeurs des énergies d'activation de conductivité E sont faibles (comprises entre 0,02 et 0,28 eV).

Les complexes obtenus avec la triéthylamine et la diéthylcyclohexylamine se particularisent par la présence d'une singularité sur la courbe expérimentale $\text{Log}\,\rho = f(1/T)$. Celle-ci se compose en effet de deux segments rectilignes de pentes différentes qui se raccordent en un point dont l'abscisse correspond à une température de 30°C.

5. Conclusions. — L'examen du tableau I conduit aux conclusions suivantes :

— Les complexes contenant des cations ammonium N-substitués par des radicaux aliphatiques ou cyclaniques ont des résistivités qui ne sont que légèrement supérieures à celles des espèces obtenues avec les amines hétérocycliques. Dans leur cas l'environnement de l'atome d'azote semble avoir relativement peu d'influence. En particulier, l'introduction d'un groupe cyclohexyle ne modifie pas notablement la conductivité.

— Au contraire, lorsque le site engagé appartient à un noyau aromatique quinoléique ou acridinique, on observe une décroissance régulière de la conductivité lorsque l'hétéroatome se trouve être substitué par des radicaux de plus en plus encombrants.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) L. R. Melby et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3374; W. J. Siemons, P. E. Bierstedt et R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3253; L. R. Melby, *Can. J. Chemistry*, 43, 1965, p. 1448; W. Slough, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 408.

([2]) D. S. Acker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6408.

([3]) L. T. Yu, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique, E. N. S. I. C., 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de la chronoampérométrie dans les électrolytes solides à l'étude de l'oxydation des métaux.* Note (*) de MM. **Jean Hladik**, **Yvon Pointud** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Georges Champetier.

On a réalisé précédemment diverses études chronoampérométriques de solutés en faible concentration dans l'eutectique LiCl-KCl à l'état solide [(1), (2), (3)]. Les courbes chronoampérométriques sont tracées sur les électrodes prises dans la masse de l'électrolyte après refroidissement du bain fondu. On a, d'autre part, déjà réalisé diverses courbes d'oxydation d'électrodes métalliques dans LiCl-KCl solide, afin d'étudier le domaine d'électroactivité utilisable selon la nature du métal employé [(1), (4)]. Lors de l'oxydation du métal dans le solide, on réalise un gradient de concentration des produits oxydés au voisinage de l'électrode. Par suite des faibles valeurs des coefficients de diffusion dans les solides, ce gradient évolue lentement et l'on peut étudier ses variations grâce aux courbes de dépolarisation [(1), (5)]. Il est donc possible de tracer les courbes chronoampérométriques de réduction des produits formés, même en utilisant des vitesses de balayage des potentiels relativement lentes.

1. Équations de transfert de masse. — Les courants chronoampérométriques sont proportionnels aux flux de particules électroactives à la surface de l'électrode contrôlée. On étudie donc les transferts de masse décrits par l'équation aux dérivées partielles (6) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \mathrm{D}\Delta\right] \mathrm{C}(x, y, z, t) = uen\nabla\left[\mathrm{C}(x, y, z, t)\,\nabla\eta\right], \tag{1}$$

C (x, y, z, t) est la concentration du soluté, D son coefficient de diffusion, u sa mobilité, n sa valence et η le potentiel électrique au sein de la solution. Lorsque l'électrolyte support est en concentration importante vis-à-vis des produits électroactifs étudiés, le transfert de masse des particules réduites, ou oxydées, s'effectue alors principalement par diffusion. De nombreux cas particuliers ont été ainsi résolus [(7), (8)].

La plupart des courbes chronoampérométriques classiques sont établies pour des concentrations constantes dans toute la cellule d'électrolyse. On étudie ici le cas d'une électrode plane comportant un gradient de concentration initial $\mathrm{C}(x, o) = \mathrm{A}(x)$ au voisinage de sa surface. La solution de l'équation (1) est obtenue à l'aide de la transformation de Laplace à deux variables [(9), (10), (11)]; on obtient dans le cas d'une diffusion linéaire

$$\mathrm{C}(x, t) = \frac{1}{2\pi^{\frac{1}{2}}(\mathrm{D}t)^{\frac{3}{2}}}\int_0^{x} u\,e^{-\frac{u^2}{4\mathrm{D}t}}\mathrm{A}(u)\,du - \int_0^{\mathrm{D}t}\frac{1}{(\mathrm{D}t-u)^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}}\left[\frac{d\mathrm{C}(o,u)}{du} + \mathrm{A}(o)\right]du. \tag{2}$$

Dans le cas de deux espèces solubles en présence, on obtient deux relations qui permettent de calculer les flux respectifs. La valeur de C(o, t) est une des conditions aux limites de l'équation (2) et sera donnée par la relation de Nernst dans le cas d'un système rapide, ou par des conditions de cinétique électrochimique dans le cas d'un système lent.

2. ÉTUDES EXPÉRIMENTALES. — *Technique expérimentale.* — On a tracé les courbes chronoampérométriques en imposant les potentiels de l'électrode contrôlée à l'aide d'un système potentiocinétique classique. La vitesse

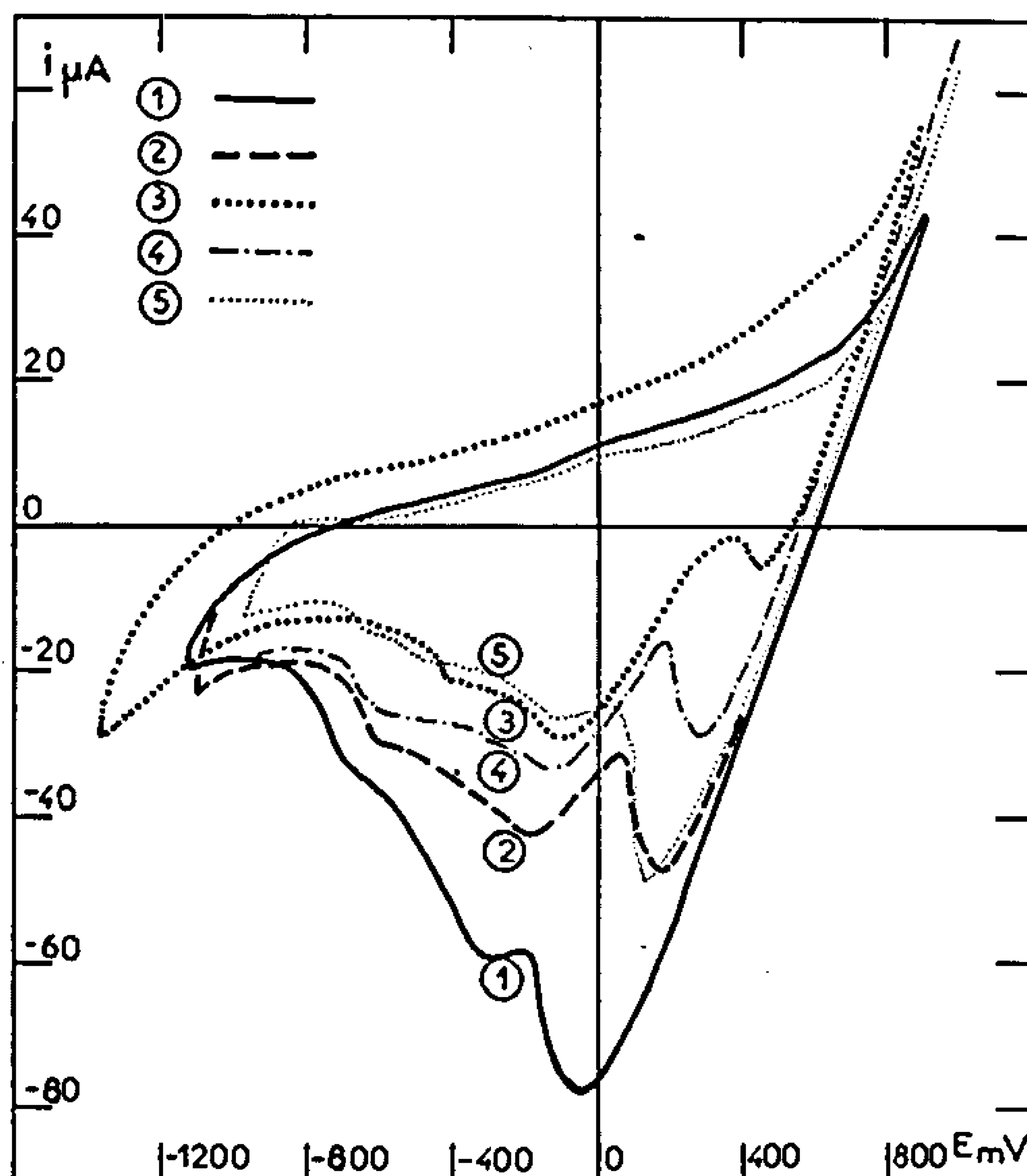


Fig. 1 : Oxydation d'une électrode de platine et réduction des chlorures formés, dans NaCl-KCl à 540°C. Étude de l'influence des temps d'oxydation à potentiel fixe (900 mV) : courbe 1 : 1 mn; courbe 2 : 30 s; courbe 3 : balayage continu. Influence de la vitesse de balayage : courbe 4 : 1000 mV/mn; courbe 5 : 500 mV/mn.

de balayage est de 1 V/mn. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence Pt/Pt^{++} 1 M dans l'eutectique Li Cl-KCl et par rapport à l'électrode Ag/Ag^{+} 0,1 M dans le mélange équimoléculaire NaCl-KCl.

Influence des potentiels d'oxydation. — Lorsqu'on fait croître le potentiel d'oxydation, le tracé des courbes chronoampérométriques de réduction permet de mettre en évidence divers pics correspondant aux produits formés. Diverses courbes d'oxydation (*fig.* 1) ont été réalisées en se plaçant à un potentiel fixe, après balayage uniforme, durant des temps variables Ceci permet de mettre en évidence de façon progressive les divers pics de réduction des produits formés. La technique de variation de vitesse de balayage, qui correspond à des temps d'oxydation variable dans une gamme de potentiels donnés, peut également être employée afin de mieux

faire ressortir certains pics (*fig.* 1). Des phénomènes de passivation peuvent être mis en évidence dans les électrolytes solides ([1]). La réduction du film anodique formé donne un palier caractéristique pour le platine dans LiCl-KCl (potentiel de passivation débutant vers + 1000 mV; potentiel de réduction du film se terminant vers + 400 mV). On n'a pas mis en évidence de phénomène de passivation analogue dans NaCl-KCl à 540°C en portant le potentiel de l'électrode contrôlée jusqu'à + 3 V.

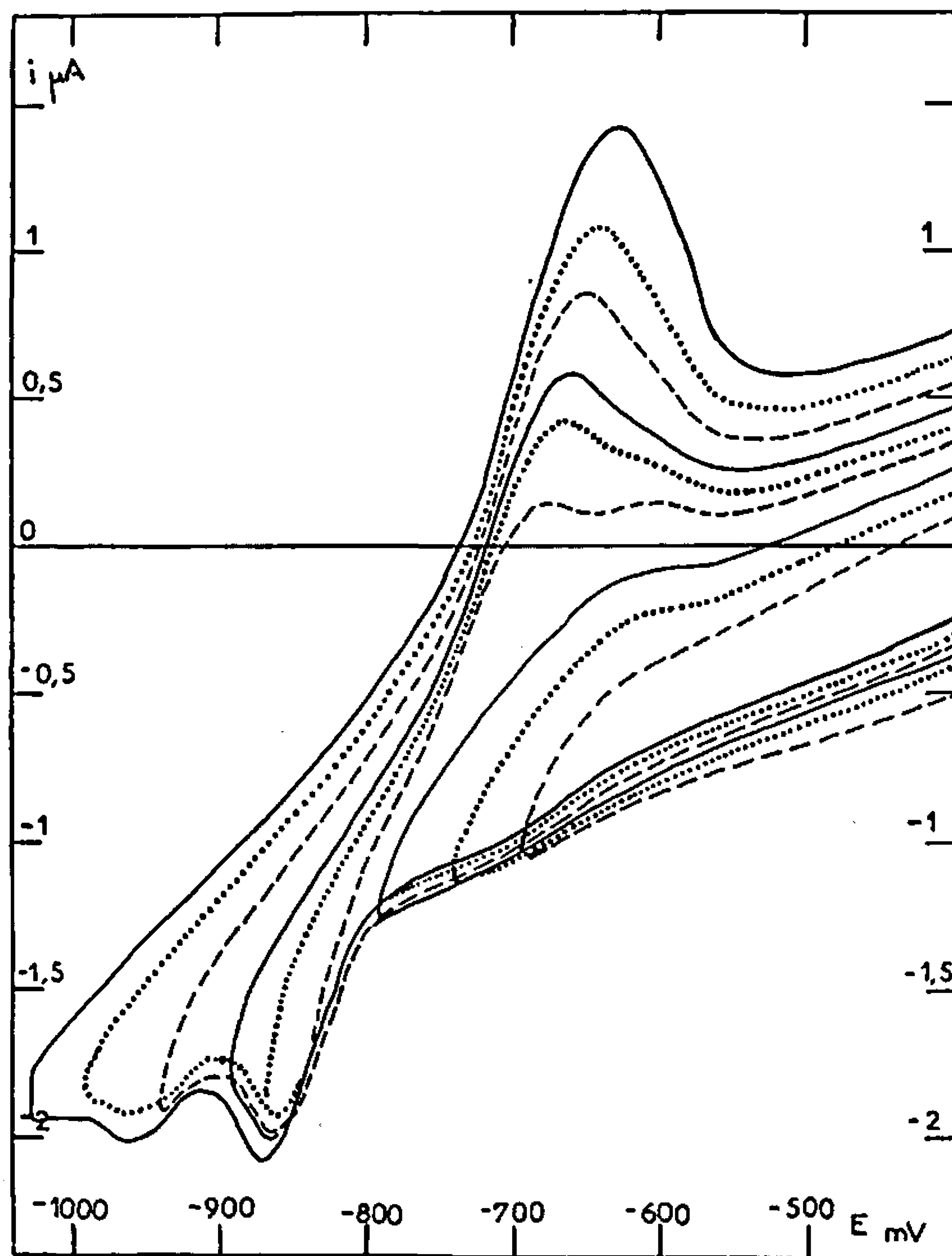


Fig. 2. — Courbes chronoampérométriques d'oxydation du nickel déposé sur électrode d'or dans LiCl-KCl à 300°C. Solution de $NiCl_2$ 2.10^{-2}G. Étude de l'influence des potentiels maximaux de réduction. Balayage des potentiels d'oxydation jusqu'à 0 mV.

Électrode massive et métal déposé. — Dans le cas d'électrode massive, on obtient une courbe d'oxydation croissante en fonction du potentiel lorsqu'il n'apparaît pas de phénomène de passivation. Le tracé des courbes de réduction des produits formés montre l'apparition de systèmes rapides dans le cas d'électrodes massives de platine, or, argent et cuivre dans LiCl-KCl et NaCl-KCl. Dans le cas d'une électrode sur laquelle on dépose une mince couche métallique par électrolyse, on obtient une vague d'oxydation caractéristique (*fig.* 2). En augmentant suffisamment les potentiels d'oxydation on électrolyse tout le métal déposé et l'on obtient alors des vagues de réduction classiques sur électrode inerte (*fig* 2).

On obtient un déplacement caractéristique des potentiels correspondant aux maximums des vagues chronoampérométriques lorsque les courants d'oxydation varient. On a les valeurs suivantes pour des métaux déposés sur électrode d'or (surface : 0,78 mm^2) :

	Cadmium.						Cobalt.			
Potentiels des maximums (mV)...............	760	680	585	550	560	550	570	560	555	550
Intensités maximales (μA)................	2,40	6,80	9,60	10,6	11	12	13,4	14	15	16,8

On obtient de même un déplacement des potentiels des maximums de réduction lorsque les courants varient (*fig.* 1). On pourrait appliquer, en première approximation, les théories permettant d'expliquer ces déplacements de potentiel ([7]). Cependant une étude théorique plus précise doit tenir compte des conditions particulières de tracé de ces courbes et utiliser des solutions des équations de transfert de masse qui introduisent les gradients de concentration initiale.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) J. Hladik, *Thèse Doctoral ès sciences*, Université de Paris, 1966.
([2]) J. Hladik et Mme G. Morand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 828.
([3]) J. Hladik, J.-C. Fromont et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1106.
([4]) J. Hladik, Mlle J. Courtas et Mme G. Morand, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([5]) J. Hladik et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4506.
([6]) B. Levich, *Acta physicoch.*, U. R. S. S., 17, nos 5-6, 1942, p. 257.
([7]) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, 1954.
([8]) P. Zuman et I. M. Kolthoff, *Progress in polarography*, Interscience, 1962.
([9]) D. Voelker et G. Doetsch, *Die Zweidimensionale Laplace-Transformation*, Verlag Birkhäuser, Basel, 1950.
([10]) J. Hladik, *La transformation de Laplace à plusieurs variables* (sous presse).
([11]) G. E. Roberts et H. Kaufman, *Table of Laplace transforms*, W. B. Saunders Co, 1966.

(Laboratoire de Physique générale, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de la résonance paramagnétique électronique à l'étude de l'adsorption électrochimique.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay** et **Claude Lamy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'augmentation du paramagnétisme d'une électrode à base de platine en fonction de la pression partielle d'hydrogène dissous dans la solution électrolytique est reliée à la quantité d'hydrogène adsorbé. Cette relation est appliquée quantitativement à la détermination des isothermes d'adsorption.

Les méthodes expérimentales utilisées habituellement en électrochimie pour déterminer les isothermes d'adsorption d'une substance à une électrode solide impliquent la perturbation du système par un signal électrique et l'enregistrement d'une réponse sous forme d'un courant ou d'une tension [1]. La concentration superficielle Γ de la substance adsorbée est souvent déduite de la quantité de courant associée à cette perturbation, par intégration graphique de la réponse du système moyennant certaines hypothèses sur le mécanisme de la réaction et le choix de deux bornes convenables d'intégration. Enfin le degré de recouvrement $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ est calculé en faisant une hypothèse supplémentaire sur la valeur du recouvrement maximal Γ_m (certains auteurs supposent $\theta = 1$ pour $p_{H_2} = 1$ atm, d'autres admettent que Γ_m correspond au nombre maximal de sites actifs de l'électrode).

L'utilisation d'une méthode différente doit permettre d'obtenir les isothermes d'adsorption par une mesure directe de Γ, ce qui nécessite moins d'hypothèses. Parmi les méthodes possibles (spectroscopie visible ou infrarouge, ellipsométrie en lumière polarisée, indicateur radioactif, etc.) la R. P. E. présente un intérêt évident par son principe [2] pour l'étude des réactions avec transfert de charge entre une espèce diamagnétique et une espèce paramagnétique. Une réaction de chimisorption procède habituellement par un tel transfert partiel ou total : c'est le cas de l'adsorption de l'hydrogène à une électrode à base de platine. Cette réaction a été choisie, d'abord pour montrer l'intérêt d'une telle méthode en comparant les résultats obtenus ainsi avec ceux d'autres méthodes, et surtout parce que le système H_2/Pt présente un intérêt fondamental dans l'étude des réactions d'oxydation avec étape de chimisorption.

Le spectromètre R. P. E. utilisé est de type « Varian E 3 ». La cellule électrochimique (*fig.* 1) a été spécialement conçue pour s'adapter à la géométrie de l'entrefer de l'électro-aimant, l'électrode étudiée étant placée au centre de la cavité. La circulation de l'électrolyte, assurée par un débit gazeux (N_2 ou H_2) permet de contrôler le transport de masse et maintient la température constante à 2°C près, grâce à un thermostat à circulation de glycol.

Les expériences ont été réalisées dans H_2SO_4 0,1 N aux températures de 30, 50, 71 et 90°C. L'électrode utilisée est constituée d'une grille de platine recouverte de platine dispersé sur du charbon actif (5 % de Pt en poids). Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de comparaison à sulfate mercureux ($E_{ref} = +682$ mV/E. N. H.) à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Des expériences préliminaires montrent que l'électrode présente un paramagnétisme assez important (de l'ordre de 10^{14} spins/cm^3) dont la valeur est obtenue par la mesure de la hauteur du signal de résonance (si la forme de la courbe ne change pas, ce qui a été vérifié).

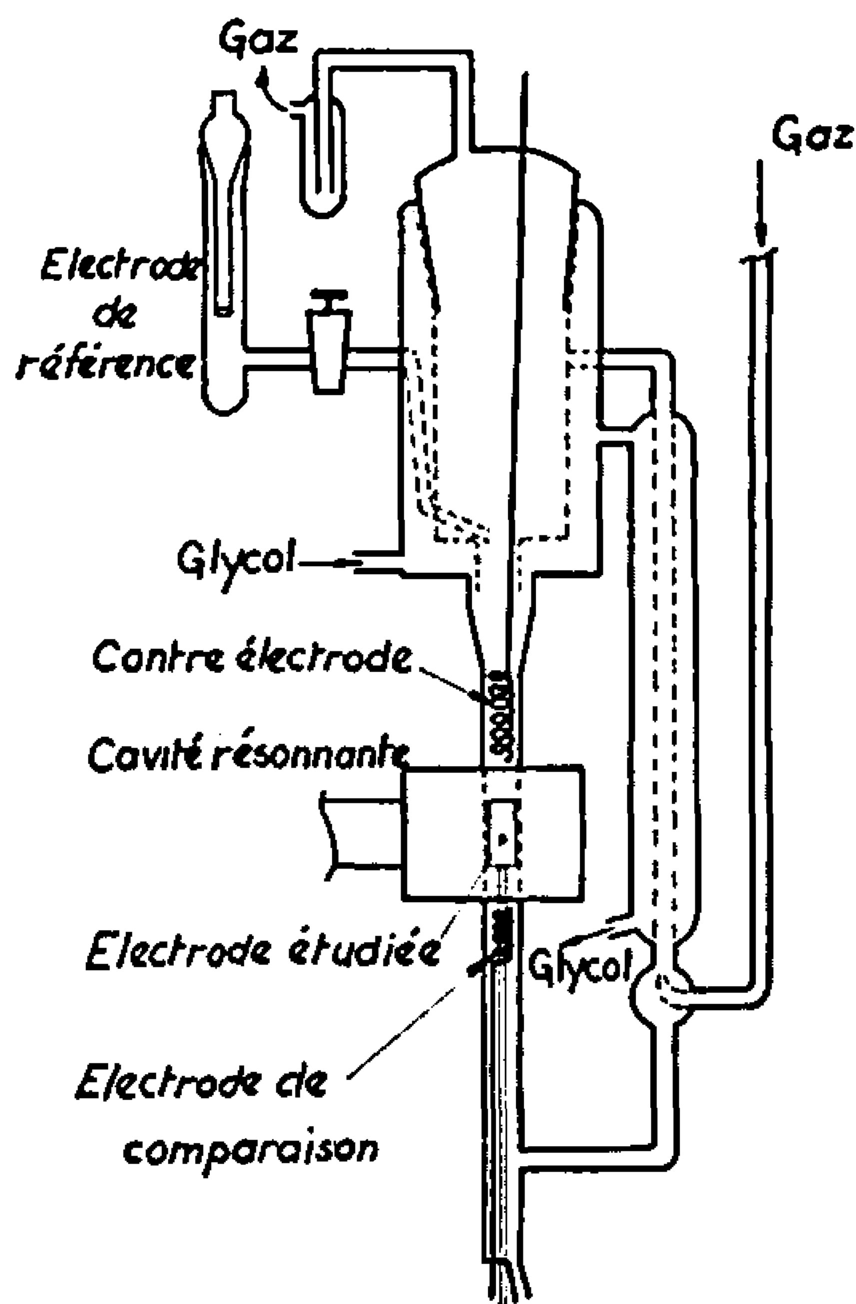


Fig. 1. — Schéma de la cellule électrochimique.

A partir d'un état stationnaire du système (température, atmosphère d'azote U, potentiel en circuit ouvert), l'introduction d'hydrogène engendre une variation corrélative (*fig.* 2) du potentiel de l'électrode et de son paramagnétisme. Les isothermes d'adsorption $\Gamma_H = f(p_{H_2})$ sont obtenues en reliant, d'une part, la pression partielle d'hydrogène p_{H_2} au potentiel E, d'autre part la quantité Γ_H d'hydrogène adsorbé à la variation ΔN du nombre de centres paramagnétiques de l'électrode. Les différentes pressions d'hydrogène sont obtenues, soit par mélange H_2/N_2 (de 1 à 10^{-4} atm), soit par adsorption d'hydrogène à $p = 1$ atm, puis désorption sous azote jusqu'au potentiel correspondant à p_{H_2} choisi (de 10^{-2} à 10^{-10} atm).

Les résultats sont exprimés sur les courbes de la figure 3, qui montrent, pour les différentes températures précitées, la variation du nombre N de centres paramagnétiques en fonction du logarithme de p_{H_2} calculé à partir de la relation de Nernst $E - E_0 = -(RT/F) \operatorname{Log} \sqrt{p}$. Pour comparer

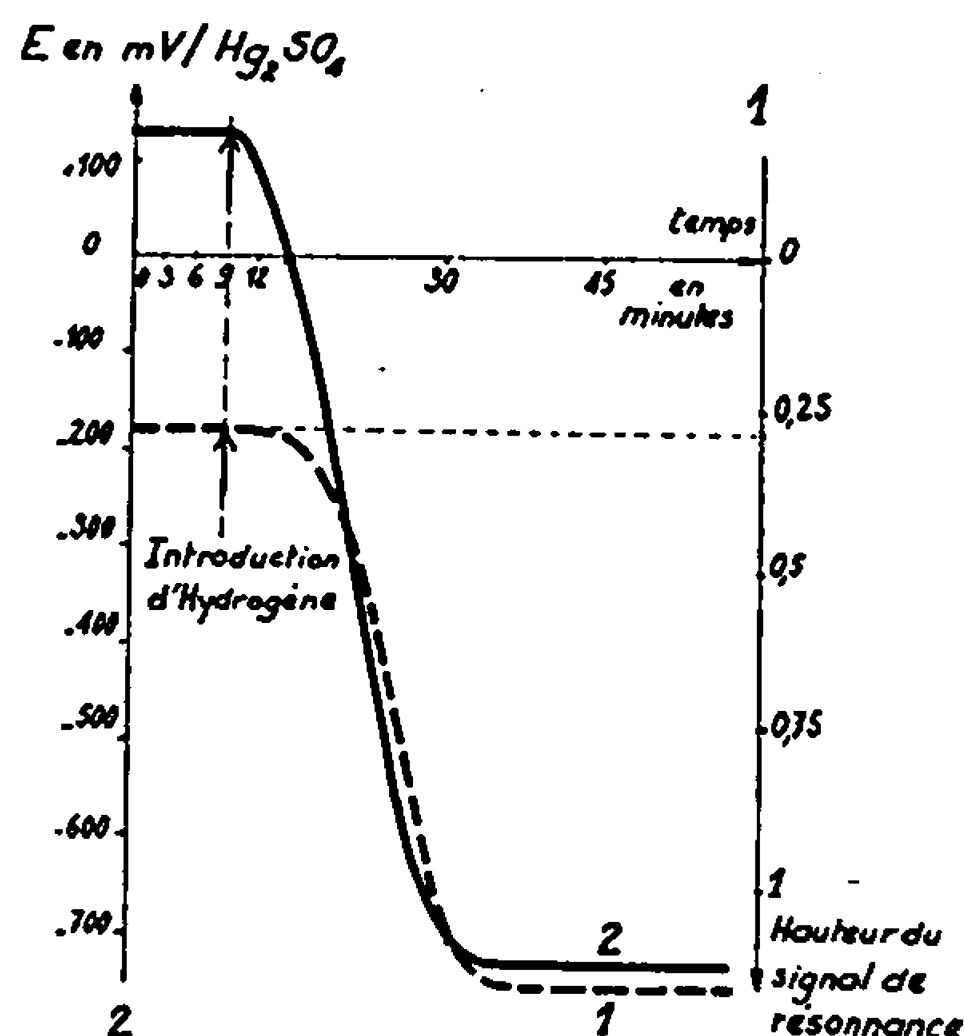


Fig. 2. — Variation en fonction du temps après introduction d'hydrogène : du paramagnétisme de l'électrode (courbe 1), de son potentiel (courbe 2).

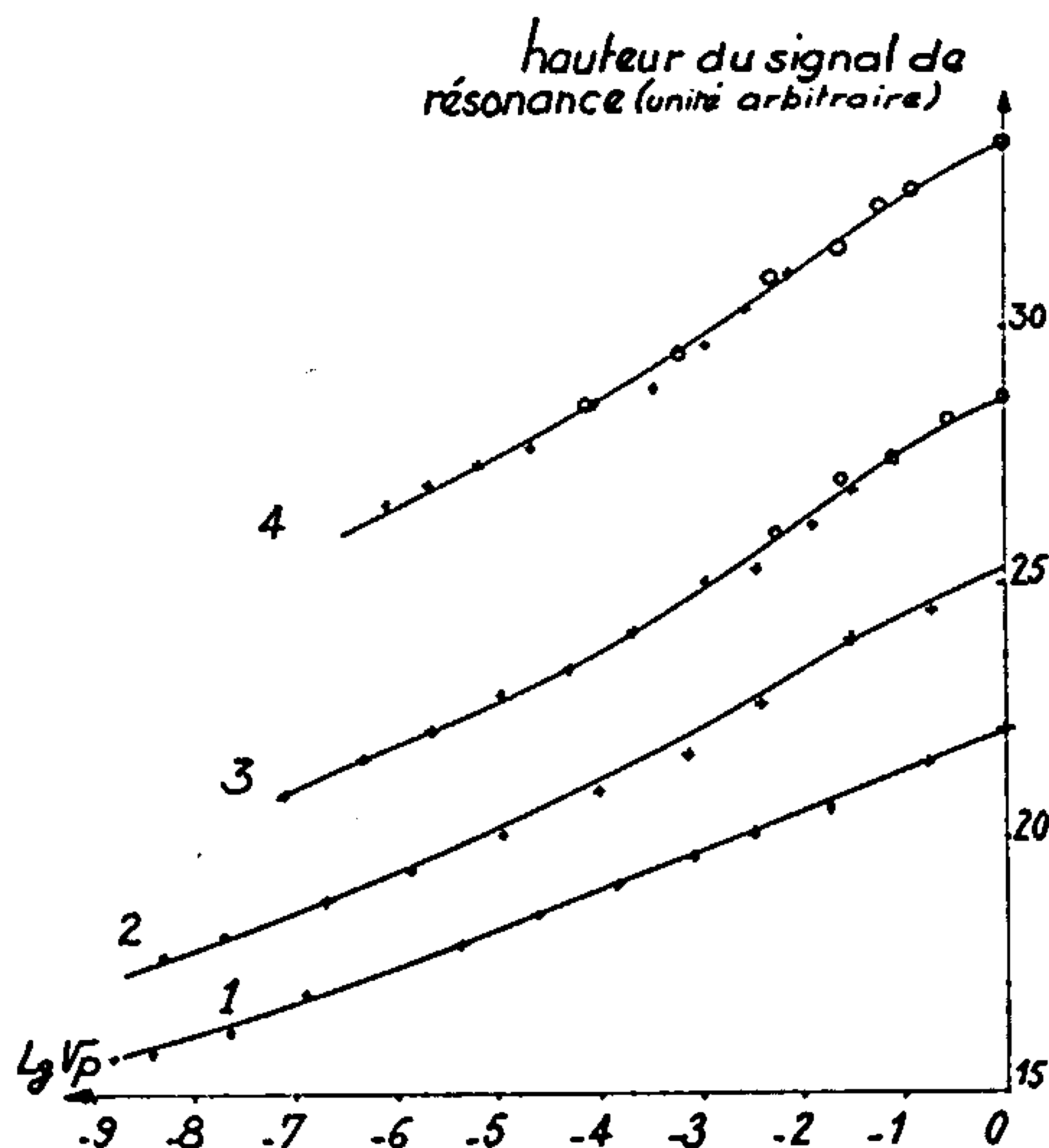


Fig. 3. — Variation du paramagnétisme de l'électrode en fonction de la pression partielle d'hydrogène pour les températures suivantes : 1, 30°C; 2, 50°C; 3, 71°C; 4, 90°C.

\+ pression d'hydrogène obtenue à la désorption;

O » » » par mélange H_2/N_2.

les courbes sans faire d'hypothèses sur les coordonnées (p, Γ) du recouvrement maximal, la hauteur du signal mesurée a été corrigée pour tenir compte, d'une part des variations du paramagnétisme de l'électrode avec la température et des effets dus à la quantité Γ_0 d'oxygène adsorbé, d'autre part de la modification de la sensibilité du spectromètre avec la température. La correction a été obtenue en mesurant pour chaque tempé-

rature le paramagnétisme de l'électrode, les autres paramètres étant constants ($p_{H_2} = 10^{-10}$ atm, $\Gamma_H \sim 0$, $\Gamma_0 = $ Cte).

Les résultats s'interprètent en concentration superficielle Γ_H et en degré de recouvrement θ, sur la base du mécanisme de chimisorption de l'hydrogène (³) :



$$H_2 + 2S \rightarrow 2H - S \qquad \text{et} \qquad H - S \rightarrow H_a^+ + e_M^- + S,$$

où S est un site d'adsorption, H_a^+ l'hydrogène adsorbé, et e_M^- un électron de l'électrode. Les électrons libérés augmentent donc le paramagnétisme de l'électrode d'une quantité ΔN supposée proportionnelle à la concentration d'hydrogène adsorbé, soit

$$\Gamma = k\,\Delta N, \qquad \text{d'où} \qquad \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\Delta N}{\Delta N_m},$$

ΔN_m se déduisant de la forme des isothermes.

Le réseau d'isothermes ainsi obtenu $\theta = f(\mathrm{Log}\sqrt{p})$ s'ordonne dans le sens inverse de celui obtenu usuellement [4]. Cependant certains auteurs trouvent un accroissement de Γ_H avec la température [5]. Ils l'expliquent par un accroissement du nombre de sites accessibles avec la température. Ici cette variation du nombre de sites pourrait être due à une désorption (fortement activée par la température) de l'oxygène toujours présent à l'état de traces dans la cellule.

En conclusion, les résultats obtenus sur l'adsorption de l'hydrogène montrent l'intérêt de la R. P. E. pour la détermination directe d'espèces adsorbées à une électrode solide. De plus, le nombre d'hypothèses à faire pour obtenir θ étant réduit, la forme des isothermes d'adsorption est plus significative, ce qui permet une recherche plus fructueuse du type d'isotherme suivi par le système et une interprétation plus rigoureuse des interactions entre l'électrode, l'électrolyte et les espèces adsorbées.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(¹) B. E. Conway, *Theory and principles of electrode processes*, The Ronald Press Co, N.Y., 1965, p. 150.

(²) R. Freymann et M. Soutif, *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris, 1960, p. 164.

(³) D. O. Hayward et B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964, chap. 7, p. 226.

(⁴) M. W. Breiter, *Trans. Symp. Electrode Processes*, Philadelphie, 1959, John Wiley and Sons Inc., N. Y., 1961, p. 307.

(⁵) R. V. Marvet et O. A. Petrii, *Soviet Electrochem.*, 1, 1965, p. 1093.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la réactivité électrochimique de tôles d'acier doux sur les propriétés des couches de phosphatation.* Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali**, **Jacques Voeltzel**, et **André Hache**, transmise par M. Georges Chaudron.

La phosphatation d'un acier doux du type effervescent a été étudiée en fonction de traitements thermiques industriels de recristallisation subis par le métal.
L'évolution des propriétés des couches de phosphate est liée à la réactivité électrochimique de l'acier qui dépend directement de l'état de précipitation de la cémentite.

Dans une précédente étude [1] nous avons montré l'influence de l'état géométrique du métal sur les qualités de protection contre la corrosion des couches de phosphatation. Nous nous proposons ici de rechercher, pour un même état de surface, l'influence de la structure de l'acier obtenu par des traitements thermiques industriels de recristallisation sur ce mode de protection.

Tous les échantillons ont été prélevés dans une tôle d'acier Martin de type effervescent — de composition donnée au tableau I — laminée à 850°C et bobinée vers 600°C.

Tableau I.

C/0,038, S/0,03, N/0,004, F/0,019, Al/0,005, Al combiné/nul,
Mn/0,25, Cr/0,023, Cu/0,046, Ni/0,055, Si nul.

A la suite d'un taux de réduction à froid de 65 % deux traitements thermiques ont été effectués, l'un de 10 h à 650°C (traitement A), l'autre de 24 h à 700°C (traitement B). Après recristallisation, l'état de surface de ces tôles a été obtenu au moyen d'une légère passe de finition qui donne une rugosité bien définie.

Des échantillons de 50 mm de côté ont été employés pour les essais. La phosphatation de l'acier a été réalisée, dans tous les cas, dans un bain de phosphate de zinc, en présence de nitrate de zinc, à la température de 90°C durant 30 mn. Nous avons vérifié au moyen d'un rugosimètre électronique que l'état de surface avant phosphatation des différents échantillons était identique et répondait aux critères suivants : écart moyen arithmétique $R_a = 0{,}65\ \mu$ et profondeur moyenne de rugosité $R_p = 1{,}2\ \mu$ (une longueur d'onde de coupure de 0,75 mm était utilisée pour ces mesures).

En milieu acide [2] nous avons constaté que le traitement A rendait les tôles beaucoup plus attaquables que le traitement B. Afin d'être en mesure de connaître les raisons de cette différence d'attaquabilité, nous avons étudié, en milieu chlorhydrique, le comportement de l'acier, au moyen des courbes potentiocénitiques. Les traitements thermiques n'ont d'influence que sur le domaine cathodique des courbes et il nous a paru

intéressant de déterminer, pour chaque structure, la surtension cathodique et le courant de corrosion.

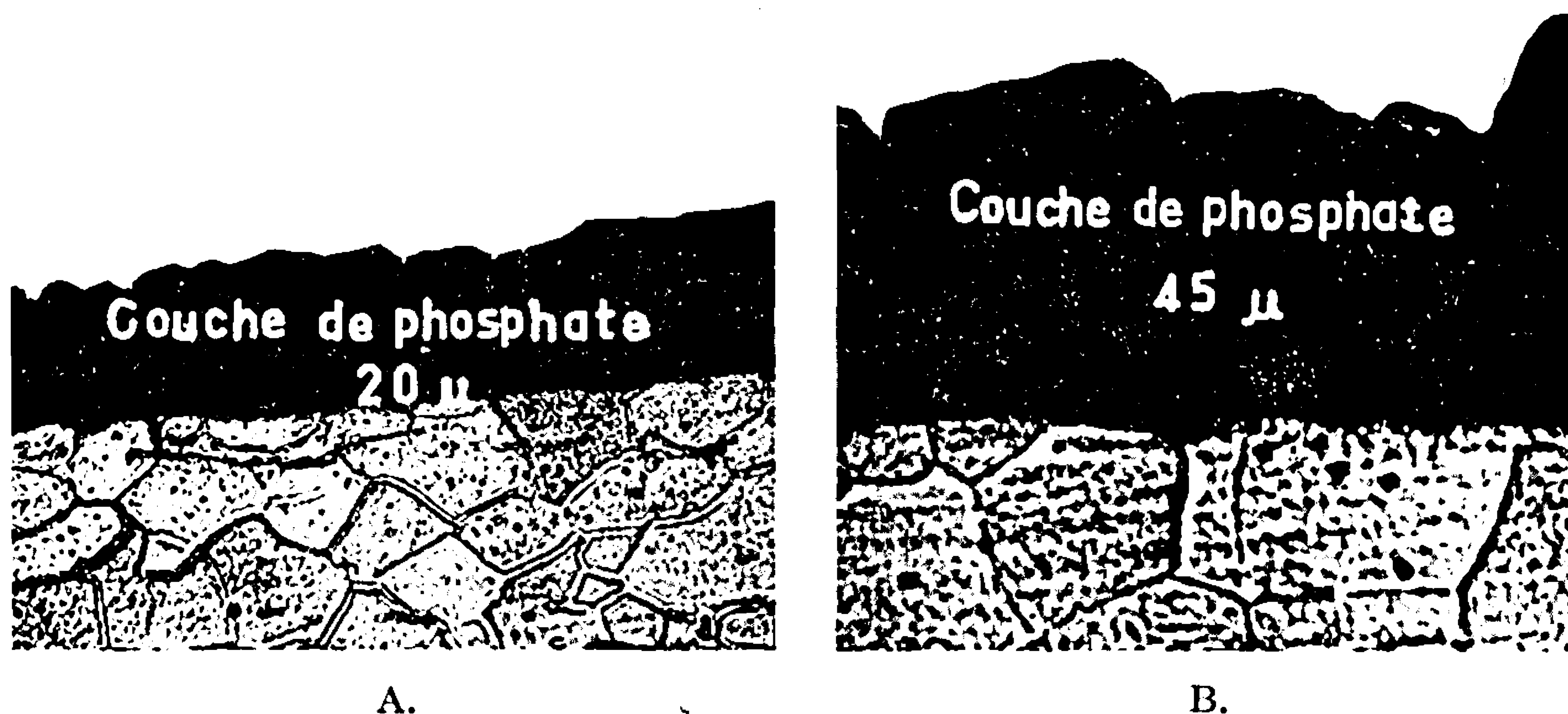
Les résultats sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Traitement thermique.	Milieu acide.	Surtension cathodique (1 mA/cm²).	E(*) Corrosion (V).	I_0 Courant d'échange (μA/cm)².	I_c Courant de corrosion (μA/cm²).
A........	ClH N/20 pH 1,4	0,417	—0,202	2,2	1195
B........		0,473	—0,202	1,5	401

(*) Potentiel de dissolution mesuré par rapport à une électrode d'hydrogène dans le même milieu.

Pour une variation de surtension cathodique de quelque 50 mV, la vitesse de dissolution de l'acier est 3 fois plus importante pour le trai-



A. B.

Fig. 1. — Micrographies montrant l'épaisseur des couches de phosphate.
Acier de traitement A 10 h à 650°C. (G × 600.)
Acier de traitement B 24 h à 700°C. (G × 600.)

tement A que pour le traitement B. Nous avons donc recherché, au moyen de techniques complémentaires, les modifications de la structure susceptibles d'affecter la surtension de la surface.

Après les traitements thermiques qui ont été décrits plus haut, l'acier présente deux types de précipitation de cémentite d'aspect différent. La surtension cathodique de cette cémentite est très faible [(3), (4)] et les précipités jouent le rôle de sites cathodiques actifs. De plus une grande finesse de précipitation augmente l'aire périphérique des sites cathodiques, accroît le dégagement d'hydrogène et de ce fait accélère la corrosion en milieu acide.

Nous avons examiné les carbures massifs de chaque structure au moyen d'un microscope quantitatif (5) (*voir* tableau III). Ce microscope permet,

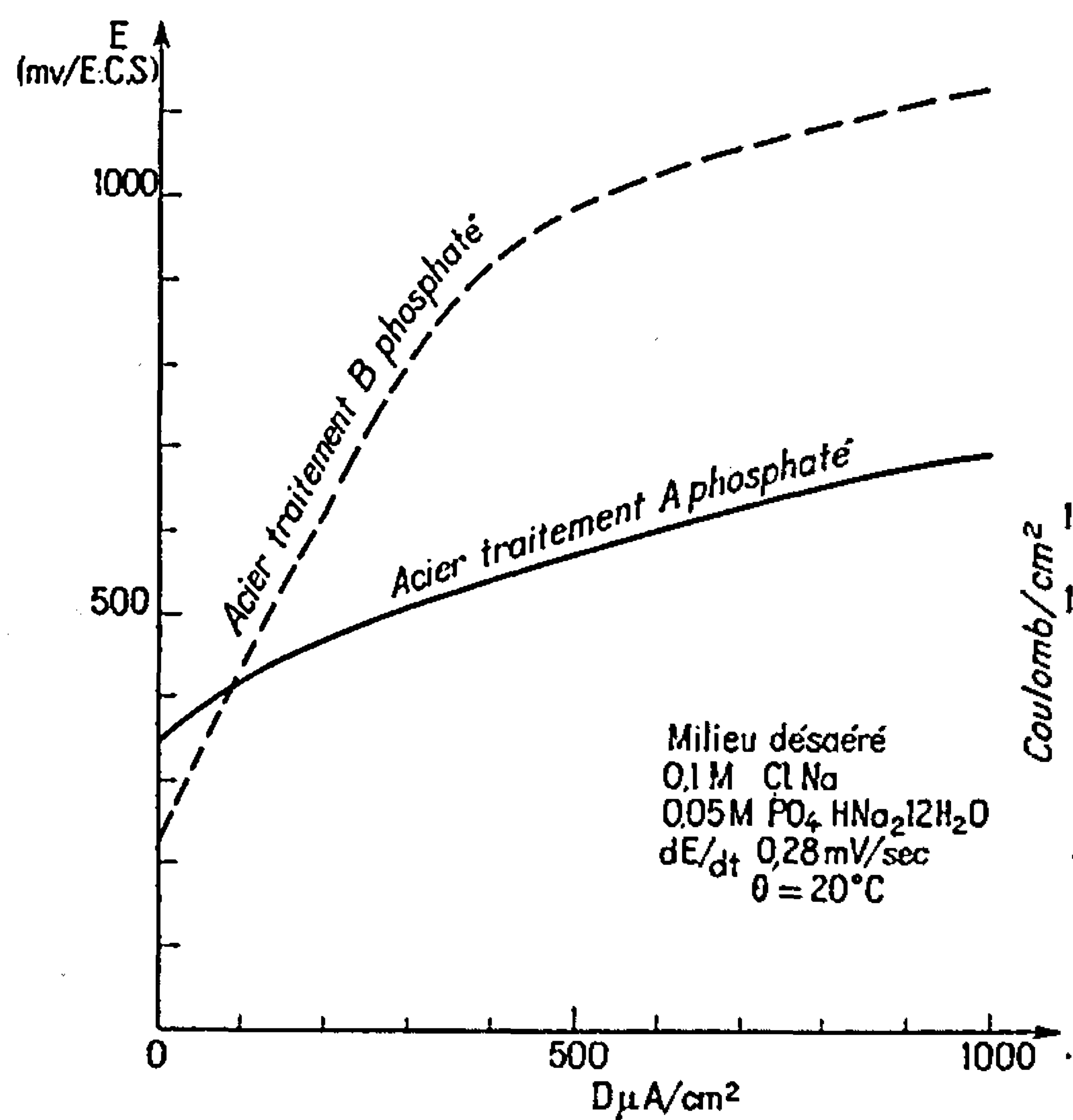
grâce à une caméra de télévision incorporée et une unité électronique de discrimination, de mesurer instantanément le nombre, la surface moyenne et la distribution des précipités.

TABLEAU III.

Moyennes obtenues par 50 mesures effectuées sur les surfaces de 0,46 mm².

Traitement thermique.	Surface moyenne d'un carbure (10^{-6} mm)².	Longueur moyenne d'un carbure (10^{-3} mm).	Nombre de carbures par mm².	Surface totale des carbures (%).
A	1,25	1,3	3 996	0,50
B	1,60	1,5	4 420	0,72

Les résultats des mesures qui ont été effectuées montrent que la surface totale des carbures de l'acier après traitement B est plus importante



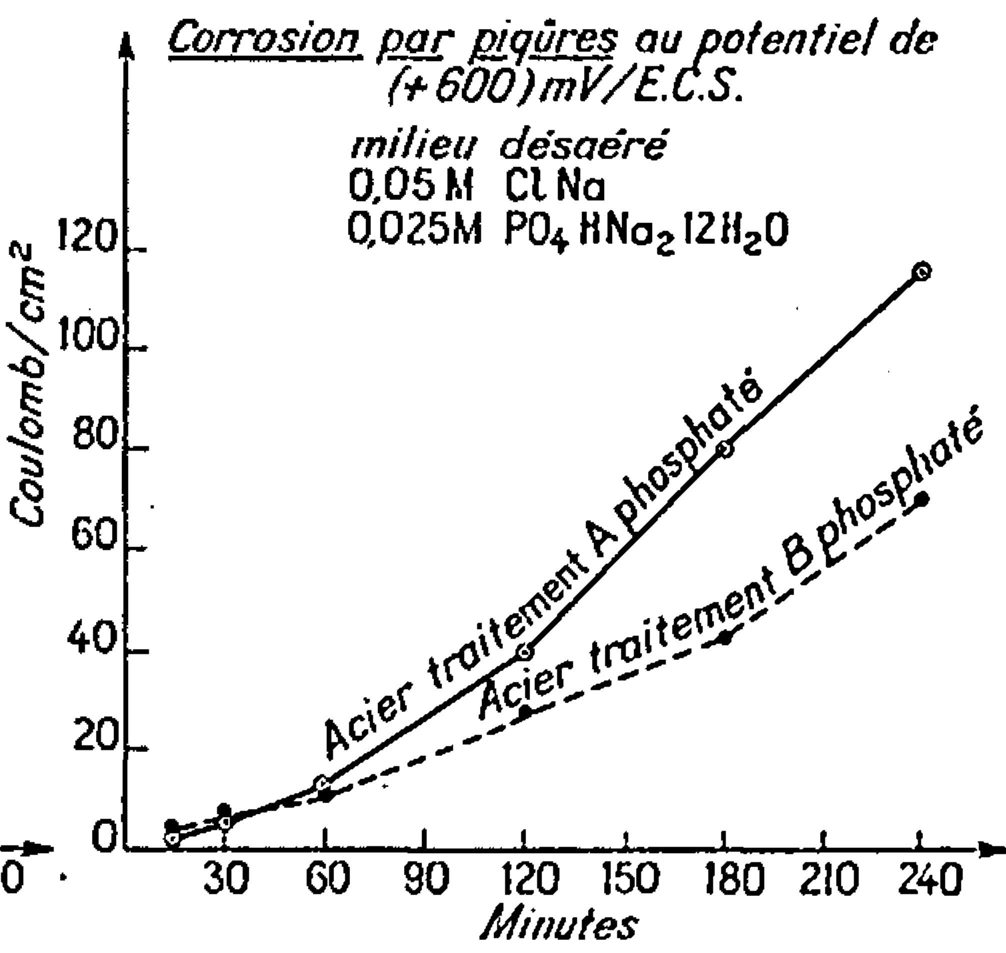


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Contrôle potentiocinétique de tôles d'acier doux phosphatées.

Fig. 3. — Étude coulométrique de tôles d'acier doux phosphatées.

d'environ 40 % que celle obtenue après le traitement A. Cette différence implique que des précipités très fins ne peuvent être analysés par cette méthode qui ne nous renseigne que sur la présence de carbures de dimension supérieure au micron. Nous avons donc completé cette investigation à l'aide du microscope électronique sous un grossissement de 6 000 qui a permis d'observer une précipitation intracristalline très fine et abondante uniquement dans le cas du traitement A. Cette fine précipitation paraît donc être le seul facteur qui pourrait expliquer la forte réactivité électrochimique de la surface.

D'autre part, certaines observations ont pu être faites sur la phosphatation de ces tôles traitées :

— Au moyen de coupes nickelées des surfaces phosphatées réalisées à l'aide d'un bain de Watts [6], nous avons déterminé (*fig.* 1) que l'épaisseur de la couche de phosphate sur l'acier qui a subi le traitement thermique A est d'environ 20 μ tandis que pour l'autre traitement l'épaisseur atteint 45 μ. De plus la cristallisation de la courbe est plus fine pour le premier traitement.

— Au moyen d'enregistrements potentiocinétiques, la résistance à la corrosion par piqûres de chaque structure protégée par phosphatation a été mesurée. Le tracé des courbes de polarisation anodique dans des milieux désaérés, composés de phosphate de sodium et d'ions chlorure ($Cl/PO_4 = 2$) est représenté à la figure 2, et montre que l'acier phosphaté qui a subi préalablement le traitement thermique B résiste le mieux à la corrosion par piqûres. Ce résultat a été confirmé par une étude coulométrique en fonction du temps, dans le milieu ($Cl/PO_4 = 2$), pour un potentiel responsable de la corrosion par piqûres de + 600 mV/E. C. S. (*fig.* 3).

(*) Séance du 24 juillet 1967.

(1) E. Labib Ghali, J. Voeltzel et A. Hache, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1001.
(2) E. Labib Ghali, J. Voeltzel et A. Hache, *Colloque des États de surface*, Paris, 10 et 11 mai 1966.
(3) P. N. Staicopolus, *J. Electroch. Soc.*, 110, nº 11, 1963, p. 1121.
(4) Z. A. Foroulis et H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 111, nº 5, 1964, p. 522-528.
(5) R. Roche, Communication privée (C. O. T.-IRSID le 5 avril 1966).
(6) O. P. Watts, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 29, 1916, p. 395-400.

(*IRSID*, 185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la spectrophotométrie ultraviolette à l'étude comparée des copolymères statistiques poly-(styrolène-2 méthyl-5 vinylpyridine) et poly-(styrolène-2 méthyl-6 vinylpyridine) et des mélanges d'homopolymères correspondants.* Note (*) de

M. **Christian Schneider**, Mme **Claudine Noël** et M. **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

La spectrophotométrie ultraviolette permet de mettre en évidence une hyperchromicité des copolymères statistiques du type (styrolène-2 méthyl-5 vinylpyridine) et (styrolène-2 méthyl-6 vinylpyridine) par rapport aux mélanges d'homopolymère correspondants.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé les travaux qui nous ont permis de mettre en évidence une hyperchromicité des copolymères statistiques du type (styrolène-2 vinylpyridine) par rapport aux copolymères séquencés et aux mélanges d'homopolymères correspondants et une hypochromicité des homopolymères de ce système par rapport aux modèles : l'éthyl-2 pyridine et l'éthylbenzène. Pour essayer d'interpréter ces résultats, nous avons étudié les copolymères statistiques du type (styrolène-4 vinylpyridine) qui, comparés aux précédents, permettaient de déceler une influence possible de l'orientation du moment de transition sur les interactions électroniques dans les copolymères statistiques. Nous avons constaté ([2]) que les copolymères statistiques de ce système se comportent de façon identique aux mélanges d'homopolymères bien que la polyvinyl-4 pyridine présente par rapport à l'éthyl-4 pyridine une hypochromicité du même ordre de grandeur que celle observée entre la polyvinyl-2 pyridine et l'éthyl-2 pyridine. Ces résultats nous ont conduits à penser que l'encombrement stérique et la position de certains substituants seraient des facteurs susceptibles d'intervenir. Nous nous proposons de vérifier ce point de vue en résumant les résultats relatifs aux deux systèmes suivants : styrolène-2 méthyl-5 vinylpyridine et styrolène-2 méthyl-6 vinylpyridine.

1. Résultats expérimentaux. — 1.1. *Description des spectres.* — Les spectres ont été tracés en solution chloroformique entre 245 et 360 mμ à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » type DK_1.

Pour chaque système, les spectres des copolymères statistiques et des mélanges d'homopolymères sont pratiquement semblables à celui de la polyvinylpyridine considérée dans le système étudié. Cette similitude s'explique par l'absorption importante des deux composés pyridiniques par rapport à celle du polystyrolène.

1.2. *Système styrolène-2 méthyl-5 vinylpyridine.* — Pour déterminer les coefficients d'extinction spécifique ε (grammes par litre), nous avons choisi les longueurs d'onde du maximum d'absorption et de l'épaulement

le plus net du spectre de la poly-2 méthyl-5 vinylpyridine, à savoir respectivement 269,3 et 276,2 mμ. En ce qui concerne le polystyrolène, il convient de noter que 269,3 mμ correspond pratiquement à un maximum d'absorption alors que 276,2 mμ se situe dans un domaine de longueur d'onde de très faible absorption. Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Poly-(styrolène-2-méthyl-5 vinylpiridine).

			269,3 mμ		276,2 mμ.	
	$\overline{Mn}$.	σ(dm²/g/l) (*).	ε(g/l) (**).	Δε(%) (***).	ε(g/l).	Δε(%).
Éthylbenzène	–	–	1,86	–	0,08	–
Polystyrolène	143 000	8,078	1,82	–	0,13	–
2-méthyl-5 éthylpyridine	–	–	29,6	–	22,4	–
Poly-2 méthyl-5 vinylpyridine	233 000	89,25	27,35	–	20,44	–
Mélanges : % en poids de poly-2 méthyl-5 vinylpyridine :						
35,8 %	–	36,64	10,8	–	7,26	–
53,6 »	–	–	15,5	–	10,96	–
55,95 »	–	54,08	16,18	–	11,41	–
72,7 »	–	68,09	20,90	–	15,19	–
74,05 »	–	–	20,75	–	15,24	–
Copolymères statistiques : % en poids de poly-2 méthyl-5 vinylpyridine :						
35,19 %	151 000	36,74	11,46	6,31	7,9	8,51
53,26 »	189 000	55,57	16,82	9,42	12,0	9,77
72 »	195 000	71,54	21,82	8,83	16,08	9,01

(*) Surface spécifique déterminée entre 245 et 300 mμ.

(**) Les valeurs indiquées dans les tableaux I et II correspondent aux moyennes obtenues sur trois déterminations effectuées à 27 ± 1°C.

(***) L'écart à la linéarité Δε% pour une longueur d'onde λ est donné par la relation

$$\Delta\varepsilon\ \% = \frac{\varepsilon_{exp} - \varepsilon_{cal}}{\varepsilon_{cal}} \times 100,$$

où ε_{exp} représente le coefficient d'extinction spécifique expérimental et ε_{cal} celui calculé à l'aide de la relation (1).

Nous observons pour la poly-2 méthyl-5 vinylpyridine à 269,3 et 276,2 mμ une hypochromicité par rapport à la 2-méthyl-5 éthylpyridine et, pour le polystyrolène comparé à l'éthylbenzène à 269,3 mμ une hypochromicité et à 276,2 mμ une hyperchromicité.

Pour chaque longueur d'onde λ étudiée, nous constatons que les coefficients d'extinction spécifique ε_λ des mélanges d'homopolymères obéissent à la relation linéaire suivante :

(1) $$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{PS}(1 - x) + \varepsilon_{P_2 Me_5 VP}\, x,$$

où x représente la fraction pondérale en motifs monomères pyridiniques, ε_{PS} et $\varepsilon_{P_2 Me_5 VP}$ les coefficients d'extinction spécifique respectivement du polystyrolène et de la poly-2 méthyl-5 vinylpyridine à la longueur d'onde λ.

Les copolymères statistiques ne suivent pas cette relation linéaire et il semble que l'écart à la linéarité $\Delta\varepsilon$ % soit maximal pour des valeurs de la fraction pondérale x voisines de 0,5 (tableau I).

Pour caractériser les effets d'hypo- ou d'hyperchromicité liés à des bandes complexes comme celles des noyaux aromatiques et pyridiniques, il ne suffit pas de déterminer les coefficients d'extinction spécifique ε, il faut aussi considérer dans le domaine de longueur d'onde intéressant la bande d'absorption les aires spécifiques σ, c'est-à-dire les intégrales $\int \varepsilon\, d\lambda$. Nous avons ainsi mesuré entre 245 et 300 mμ les aires spécifiques σ et consigné les valeurs obtenues dans le tableau I. Nous observons encore une hyperchromicité des copolymères statistiques par rapport aux mélanges d'homopolymères. Toutefois, cette hyperchromicité ($\sim$ 6%) est inférieure à celle que nous avons déterminée par la méthode du coefficient d'extinction spécifique ($\sim$ 9,5%).

1.3. *Système styrolène-2 méthyl-6 vinylpyridine.* — Les spectres présentent deux épaulements peu nets et un maximum situé à 267,8 mμ pour la poly-2 méthyl-6 vinylpyridine. Nous avons mesuré les coefficients d'extinction spécifique à 267,8 mμ et les aires spécifiques entre 245 et 300 mμ (tableau II).

TABLEAU II.

Système (styrolène-2 méthyl-6 vinylpyridine).

	$\overline{Mn}$.	σ (dm²/g/l).	ε (g/l) à 267,8 mμ.	$\Delta\varepsilon$ (%).
Éthylbenzène	–	–	1,68	–
Polystyrolène	143 000	8,078	1,58	–
2-méthyl-6 éthylpyridine	–	113,20	34,82	–
Poly-2-méthyl-6 vinylpyridine	48 000	107,98	33,06	–
Mélanges : % en poids de poly-2 méthyl-6 vinylpyridine :				
33,5	–	40,51	11,79	–
51,63	–	57,28	16,96	–
75,08	–	80,81	24,00	–
Copolymères statistiques : % en poids de poly-2 méthyl-6 vinylpyridine :				
51,03	183 000	63,59	18,75	9
74,5	90 000	89,67	27,01	11
79,73	78 700	95,93	29,00	11,5
88,06	65 800	101,8	30,44	6,66

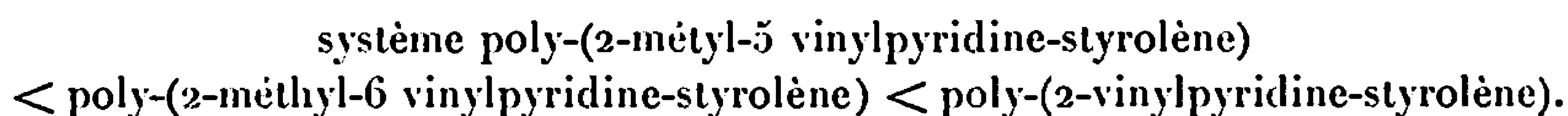
Les résultats sont analogues à ceux du système précédent. La poly-2 méthyl-6 vinylpyridine présente une hypochromicité par rapport à la 2-méthyl-6 éthylpyridine et les copolymères statistiques une hyperchromicité par rapport aux mélanges d'homopolymères de même composition.

2. Partie expérimentale. — Les homopolymères ainsi que les copolymères statistiques ont été préparés en masse par voie radicalaire à 60°C

avec l'azobisisobutyronitrile comme amorceur. Les polymérisations ont été arrêtées à un taux de conversion d'environ 15%.

Les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{Mn}$ ont été mesurées en solution dans le toluène à 37° à l'aide d'un osmomètre « Mechrolab » type 501.

3. CONCLUSIONS. — Si les copolymères statistiques du type styrolène-4 vinylpyridine et les mélanges d'homopolymères correspondants se comportent en spectrophotométrie ultraviolette de façon identique, au contraire, les copolymères statistiques des systèmes styrolène-2 méthyl-5 vinylpyridine; 2-méthyl-6 vinylpyridine et 2-vinylpyridine présentent une hyperchromicité par rapport aux mélanges d'homopolymères de même composition. Cette hyperchromicité semble liée à la position de l'hétéroatome N et des substituants méthyl sur le noyau pyridinique. En effet, elle augmente parallèlement à l'encombrement stérique en ortho de la chaîne principale, à savoir :


système poly-(2-métyl-5 vinylpyridine-styrolène)
< poly-(2-méthyl-6 vinylpyridine-styrolène) < poly-(2-vinylpyridine-styrolène).

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) C. NOËL et L. MONNERIE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5270.

(2) C. NOËL et L. MONNERIE, *Étude par spectrophotométrie ultraviolette des copolymères statistiques du type styrolène-2 vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-méthyl-5 vinylpyridine et 2-méthyl-6 vinylpyridine* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Anisotropies optiques moléculaires de quelques dérivés naphtaléniques et anthracéniques.* Note (*) de MM. **René Lapouyade** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée de dérivés méthylés, chlorés, bromés ou cyanés du naphtalène et de l'anthracène en solution dans le tétrachlorure de carbone a permis de déterminer leurs anisotropies optiques moléculaires. La présence de deux ou trois substituants en « péri » exalte l'anisotropie optique tout comme le décalage bathochrome des spectres d'absorption ultraviolette, précédemment étudiés.

Les anisotropies optiques moléculaires γ^2 de 19 composés naphtaléniques et anthracéniques ont été déterminées par mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée (D. R. D.) de leurs solutions dans le tétrachlorure de carbone. Les concentrations sont de l'ordre de 2.10^{-2} mole.l^{-1}. La technique utilisée a été décrite ailleurs [(1), (2)]. On a porté sur le tableau I les valeurs expérimentales de γ^2, connues avec une précision de 3 % environ, ainsi que les excès d'anisotropie optique

$$E = \frac{\gamma^2 \text{ composé substitué} - \gamma^2 \text{ composé non substitué}}{\gamma^2 \text{ composé non substitué}}.$$

TABLEAU I.

Composés.	γ^2 (Å⁶).	E.	Composés.	γ^2 (Å⁶).	E.
Naphtalène	219	0	*Naphtalène :*		
bromo-1	287	0,31	dibromo-1.4	411	0,88
bromo-2	431	0,96	dibromo-1.8	522	1,40
Anthracène	760	0	*Anthracène :*		
méthyl-1	803	0,06	chloro-1 méthyl-10	928	0,22
méthyl-9	816	0,07	chloro-1 méthyl-9	977	0,29
chloro-1	891	0,17	cyano-1 méthyl-10	963	0,27
chloro-2	1095	0,44	cyano-1 méthyl-9	1015	0,33
chloro-9	922	0,21	dichloro-8 méthyl-10	1085	0,43
cyano-1	917	0,21	dichloro-1 méthyl-9	1191	0,57
cyano-9	951	0,25			

Discussion. — En interprétant les moments dipolaires, les constantes de Kerr et les réfractions moléculaires de l'anthracène et de ses dérivés chloré et bromé en position 9, Le Fèvre et coll. (3) ont essayé de déterminer les polarisabilités optiques principales de ces composés. Au cours de cette tentative les auteurs précédents ont été malheureusement forcés de faire diverses hypothèses non contrôlables (en particulier sur l'effet de la conjugaison entre le squelette anthracénique et la liaison carbone-halogène sur les polarisabilités optiques principales de cette liaison; ils ignorent de plus l'existence d'un effet péri dont nous montrerons l'importance à la fin de cette Note). Pour cette raison, nous préférons comparer directe-

ment les anisotropies optiques moléculaires issues de l'expérience en se basant au besoin sur la théorie de la valence optique [(2), (4), (5)] afin d'en tirer des renseignements sur la structure moléculaire des composés étudiés.

DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS. — On constate tout d'abord que l'excès d'anisotropie optique dépend de la position du substituant; cet excès est beaucoup plus grand quand un atome d'halogène est substitué en position 2 qu'en position 1. Ce résultat s'explique aisément quand on remarque que la direction de la liaison carbone-substituant fait un angle de 30° avec l'axe d'allongement de la molécule (x) dans le premier cas, et de 90° dans le second cas. Quand le substituant est en position 2, la polarisabilité optique principale la plus grande du substituant (parallèlement à la direction de liaison) s'ajoute partiellement à la polarisabilité la plus grande du motif aromatique (selon l'axe x), créant ainsi une forte anisotropie optique moléculaire; tandis que lorsque le substituant est en position 1, sa plus grande polarisabilité s'ajoute à une petite polarisabilité de squelette aromatique et *vice versa*, donnant ainsi une anisotropie optique moléculaire relativement faible.

Quand le substituant est peu polarisable et ne présente que de faibles effets électroniques sur l'hydrocarbure aromatique (cas du groupe méthyle), l'excès E n'est que de quelques pour-cent et ne dépend pratiquement pas de la position du substituant. On avait obtenu le même résultat avec les dérivés méthylés du benzène, du naphtalène, du phénanthrène et de leurs isostères azotés [(2), (6)]. On avait également remarqué que l'excès E relatif à un dérivé monométhylé d'une molécule aromatique contenant n cycles benzéniques était égal à l'excès E du toluène divisé par n. Cette règle s'applique encore aux méthyl anthracènes ($0,21/3 \simeq 0,06 - 0,07$). Dans le cas de substituants très polarisables et présentant de forts effets électroniques sur le squelette aromatique (halogènes, CN), cette règle très simple n'est évidemment pas suivie, puisque le lieu de la substitution joue un rôle important sur E. Signalons cependant que la valeur « moyenne » de E ainsi calculée (1,35/2 pour les bromonaphtalènes, 0,95/3 pour les chloroanthracènes) se situe entre les valeurs expérimentales relatives aux dérivés substitués en 1 et 2. On remarque encore sur le tableau I que la substitution en position 9 de l'anthracène conduit à des excès E systématiquement supérieurs à ceux qu'on obtient en position 1, bien que les directions de liaison soient *a priori* parallèles (l'angle de ces directions avec les axes principaux de polarisabilité du squelette anthracénique étant apparemment les mêmes, les anisotropies optiques moléculaires devraient être identiques si le substituant avait le même effet électronique sur le squelette, qu'il soit en position 1 ou 9).

DÉRIVÉS POLYSUBSTITUÉS. — La comparaison des excès relatifs aux dérivés disubstitués de l'anthracène en position 1.9 ou 1.10 est particulièrement frappante. Les directions des liaisons dans ces dérivés sont

toutes perpendiculaires à l'axe d'allongement x et, s'il n'existait pas d'effet particulier dans l'un ou l'autre cas, on devrait observer des anisotropies optiques moléculaires identiques. Or, la position en « péri » des substituants (1.8 pour le naphtalène, 1.9 pour l'anthracène) entraîne une augmentation de E. On observe la même exaltation quand on compare les anisotropies optiques du dichloro-1.8 méthyl-10 et du dichloro-1.8 méthyl-9 anthracène et, à une échelle moindre celles des dérivés de l'anthracène monosubstitués en 1 et 9. Ces substituants en position péri entraînent également des effets bahtochromes caractéristiques sur les spectres d'absorption ultraviolette correspondants ainsi que des perturbations sur les spectres d'absorption infrarouge ([7]). Ces divers effets pourraient être dus à un recouvrement des orbitales de ces substituants, ainsi que Clar ([8]) l'a suggéré à propos de dérivés polychlorés de l'anthracène (si un terme supplémentaire de polarisabilité s'ajoutait à la plus grande polarisabilité optique du squelette aromatique, l'anisotropie optique moléculaire serait augmentée). Mais on pourrait aussi rendre compte de l'exaltation de γ^2, et peut-être des anomalies des autres propriétés physiques des dérivés substitués en péri, par une simple interaction des dipôles induits attachés aux substituants. Une étude approfondie de ce phénomène est en cours au laboratoire.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) J. J. Piaud, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 215-231; C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 878-883.

([2]) A. Unanue et P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 573-578.

([3]) R. J. W. Le Fèvre, L. Radom et G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 595-598.

([4]) M. V. Volkenstein, *Configurational statistic of polymeric chains*, Wiley, New York, 1963.

([5]) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262-1270.

([6]) P. Bothorel, A. Unanue, C. Gardère, N. P. Buu Hoï, P. Jacquignon et F. Périn, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2920-2923.

([7]) H. Bouas-Laurent et R. Lapouyade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6922.

([8]) E. Clar et Ch. Marschalk, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 433-444.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde et Institut de Magnétochimie du C. N. R. S., « Brivazac », Pessac, Gironde.)

SPECTROCHIMIE. — *Observation d'un nouveau système de bandes et attribution à* AsF. Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pascal Deschamps** et **Jean Guillaume**, présentée par M. Georges Champetier.

La décharge type Schüler à travers la vapeur du trifluorure d'arsenic permet d'observer 12 nouvelles bandes n'appartenant pas aux deux systèmes A-X et B-X précédemment étudiés. Le classement proposé fait apparaître une progression de triplets que nous attribuons à AsF.

Dans la décharge électrique véhiculée par l'argon à travers la vapeur de trifluorure d'arsenic, nous observons, dans la région 2 290-2 530 Å, 12 nouvelles bandes qui ne se classent pas dans les tableaux de Deslandres relatifs aux deux systèmes A-X et B-X de AsF déjà étudiés [1] (*figure*).

Ces bandes dont les têtes paraissent doubles à la dispersion utilisée, sont toutes dégradées vers le violet; elles sont :

— soit de faible intensité comme les bandes dont les têtes sont situées à 2 291,75, 2 328,42 et 2 366,01 Å;

— soit de forte intensité comme les bandes dont les têtes ont pour longueurs d'onde : 2 353,24, 2 391,89, 2 398,86, 2 431,65, 2 439,14, 2 472,28, 2 480,45, 2 513,62 et 2 522,67 Å.

Ces dernières sont disposées en doublet dont les têtes de bandes sont espacées de 130 cm^{-1} environ.

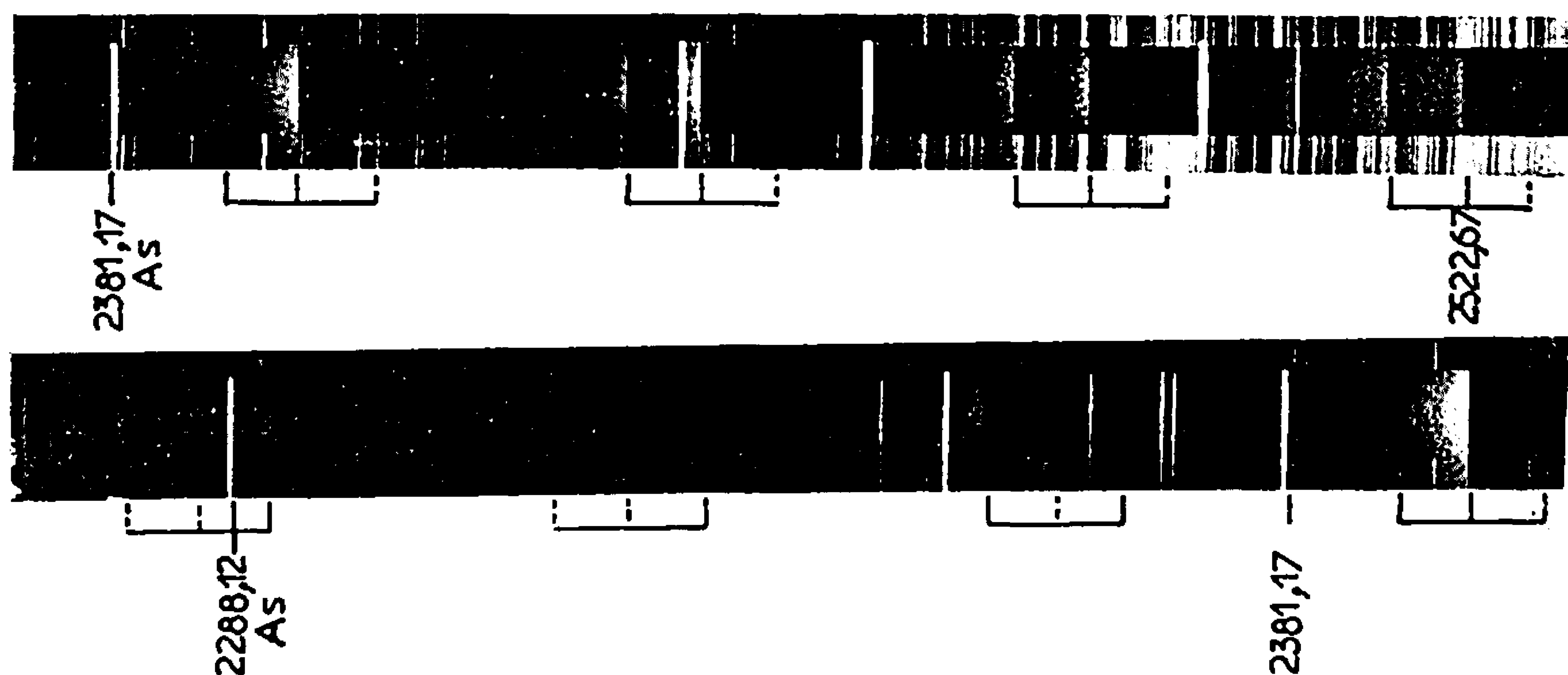
Discussion. — Contrairement aux deux précédents systèmes $A^3\Pi - X^3\Sigma$ et $B^3\Pi - X^3\Sigma$ étudiés et attribués au radical AsF, les bandes n'ont pas l'apparence de triplets.

Nous reconnaissons facilement trois progressions de l'état inférieur dans lesquelles la distance entre deux bandes consécutives est de l'ordre de 680 cm^{-1}. Or, nous avons trouvé pour la fréquence vibrationnelle de l'état fondamental $X^3\Sigma$ de AsF :

$$\omega_e \geqq 680\ \text{cm}^{-1}.$$

Ces bandes seraient donc dues à une transition entre l'état fondamental de AsF et un état supérieur différent des états $A^3\Pi$ et $B^3\Pi$.

Ces bandes ne peuvent se classer en un seul schéma de Deslandres et la transition ne peut être du type $^3\Sigma - {}^3\Sigma$ puisque les bandes possèdent une branche Q; c'est alors une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$. La distribution des intensités semble inhabituelle et nous indiquons sur la figure un classement possible; nous voyons apparaître une seule progression de l'état inférieur, sans excitation de quanta vibrationnels de l'état supérieur.



Représentation schématique des triplets attribués à AsF.
...... Bande manquante.

Par analogie avec PF^+, AsF^+ ne peut être l'émetteur. En effet, Douglas et Frackowiak observent, vers 2 800 Å, un système de bandes de PF^+, dégradé vers le rouge ([2]); la fréquence vibrationnelle de l'état inférieur est beaucoup plus petite que celle de l'état fondamental de PF :

$$\omega''_e (PF^+) = 619\ \text{cm}^{-1}; \qquad \omega_e [X (PF)] = 847\ \text{cm}^{-1}.$$

Nous attribuons ce système de bandes au radical AsF. Nous pensons que ce système devrait présenter en absorption un aspect très différent et nous nous proposons d'entreprendre cette étude.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) G. Pannetier, P. Deschamps et J. Guillaume, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3396.
([2]) A. E. Douglas et M. Frackowiak, *Canad. J. Phys.*, 40, 1962, p. 832.

(*Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Données radiocristallographiques sur* $RbIO_3$ *et* $CsIO_3$. Note (*) de MM. Jean Bousquet, Raymond Rivière et Jean-Claude Remy, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude des diagrammes obtenus en chambre photographique Debye-Scherrer et au diffractomètre permet d'attribuer :

1° à $RbIO_3$, un réseau rhomboédrique pseudocubique de paramètre :

$$a = 4,5410 \pm 0,0005\ \text{Å} \qquad \text{et d'angle} \qquad \alpha = 89^\circ 44' \pm 30'';$$

2° à $CsIO_3$, un réseau cubique de paramètre :

$$a = 4,6740 \pm 0,0005\ \text{Å}.$$

1. Préparation des composés. — Les iodates de rubidium et de césium étant peu solubles dans l'eau, nous neutralisons une solution du carbonate correspondant par une solution d'acide iodique. Le précépité obtenu est lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 150°C durant plusieurs jours.

Pour vérifier la pureté de l'iodate, il suffit de doser, par une solution titrée de thiosulfate de sodium, l'iode dégagé par action d'acide sulfurique dilué, sur une prise d'essai en présence d'un excès d'iodure.

La pureté de l'iodate ainsi préparé est supérieure à 99,8 %.

2. Étude radiocristallographique. — Les diagrammes ont été effectués successivement en chambre photographique Debye-Scherrer (360 mm) avec le rayonnement K_{α_1} K_{α_2} du cuivre et au diffractomètre à monochromateur (rayonnement K_{α_1} du cuivre).

Les tableaux I et II donnent les résultats obtenus, qui permettent d'attribuer :

1° à $RbIO_3$, un réseau rhomboédrique pseudocubique de paramètre :

$$a = 4,5410 \pm 0,0005\ \text{Å}$$

et d'angle :

$$\alpha = 89^\circ 44' \pm 30''$$

(la grande précision est liée à la bonne résolution des multiplets observés jusqu'à 83° θ de Bragg);

2° à $CsIO_3$, un réseau cubique de paramètre :

$$a = 4,6740 \pm 0,0005\ \text{Å}.$$

Il est vraisemblable que ces deux iodates ont une structure type perowskite.

TABLEAU I. — *Données radiocristallographiques sur* $RbIO_3$.

d_{mes} (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	h, k, l.	d_{cal} (Å).
4,50	12	1 0 0	4,541
3,20	100	1 1 0	3,219
		$\bar{1}$ 1 0	3,204
2,62	4	1 1 1	2,634
		$\bar{1}$ 1 1	2,618
2,26	60	2 0 0	2,270
2,02	6	2 1 0	2,035
		$\bar{2}$ 1 0	2,027
1,86	50	2 1 1	1,861
1,85	50	2 $\bar{1}$ 1	1,852
		$\bar{2}$ 1 1	1,849
1,61	26	2 2 0	1,609
1,60		$\bar{2}$ 2 0	1,602
1,51	6	2 2 1	1,520
		2 2 $\bar{1}$	1,514
		3 0 0	
		$\bar{2}$ 2 1	1,510
1,44	36	3 1 0	1,438
1,43		$\bar{3}$ 1 0	1,434
1,37	2	3 1 1	1,373
		3 $\bar{1}$ 1	1,369
		$\bar{3}$ 1 1	1,366
1,31	6	2 2 2	1,317
1,30		$\bar{2}$ 2 2	1,309
1,260	2	3 2 0	1,262
1,257	2	$\bar{3}$ 2 0	1,257
1,216	24	3 2 1	1,218
		3 2 $\bar{1}$	1,214
1,212	24	3 2 1	1,212
1,210		$\bar{3}$ 2 1	1,211
1,134	6	4 0 0	1,135
1,104	2	3 2 2	1,106
		4 1 0	1,103
		3 2 $\bar{2}$	1,102
		$\bar{4}$ 1 0	
1,098	2	$\bar{3}$ 2 2	1,099
1,073	8	4 1 1	1,073
		3 3 0	
1,069	10	4 1 1	1,070
1,068	12	$\bar{4}$ 1 1	1,068
		$\bar{3}$ 3 0	1,068
1,045	2	3 3 1	1,046
1,041	2	3 3 $\bar{1}$	1,042
		$\bar{3}$ 3 1	1,040
1,017	6	4 2 0	1,017
1,014	6	$\bar{4}$ 2 0	1,014

d_{mes} (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	h, k, l.	d_{cal} (Å).
Compris entre 0,993 et 0,989.	2	4 2 1	0,9940
		4 2 $\bar{1}$	0,9914
		4 $\bar{2}$ 1	0,9896
		$\bar{4}$ 2 1	0,9887
0,972	4	3 3 2	0,9725
0,968		3 3 $\bar{2}$	0,9675
0,966		$\bar{3}$ 3 2	0,9663
0,930	6	4 2 2	0,9305
0,926		4 $\bar{2}$ 2	0,9262
0,925		$\bar{4}$ 2 2	0,9248
Compris entre 0,910 et 0,906.	< 2	4 3 0	0,9102
		5 0 0	0,9082
		$\bar{4}$ 3 0	0,9062
0,893	12	4 3 1	0,8936
0,891	12	5 1 0	0,8914
		4 3 $\bar{1}$	
0,890	12	$\bar{5}$ 1 0	0,8898
0,888	12	4 $\bar{3}$ 1	0,8888
		$\bar{4}$ 3 1	0,8885
Compris entre 0,878 et 0,872.	< 2	3 3 3	0,8780
		5 1 1	0,8756
		5 $\bar{1}$ 1	0,8738
		$\bar{3}$ 3 3	0,8726
		$\bar{5}$ 1 1	
0,8468	2	4 3 2	0,8468
0,8447	2	5 2 0	0,8446
0,8431	2	4 3 $\bar{2}$	0,8430
0,8415	2	$\bar{5}$ 2 0	0,8419
		4 $\bar{3}$ 2	
		$\bar{4}$ 3 2	0,8414
0,8310	4	5 2 1	0,8310
0,8296	6	5 2 $\bar{1}$	0,8295
0,8281	10	5 $\bar{2}$ 1	0,8282
0,8274	12	$\bar{5}$ 2 1	0,8274
0,8045	2	4 4 0	0,8045
0,8009	2	$\bar{4}$ 4 0	0,8009
0,7932	< 2	5 2 2	0,7932
		4 4 1	
0,7913	< 2	4 4 $\bar{1}$	0,7914
0,7898	< 2	5 2 $\bar{2}$	0,7900
0,7886	< 2	$\bar{5}$ 2 2	0,7887
		$\bar{4}$ 4 1	
0,7823	2	4 3 3	0,7823
0,7804	6	5 3 0	0,7804
0,7798	4	4 $\bar{3}$ 3	0,7797
0,7777	8	$\bar{4}$ 3 3	0,7778
0,7772	10	$\bar{5}$ 3 0	0,7772

Les intensités correspondent aux hauteurs de pics, au-dessus du fond continu, sur les diffractogrammes.

Les d calculés correspondent à :

$$a = 4{,}5410 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \alpha = 89°44'.$$

TABLEAU II.

Données radiocristallographiques sur $CsIO_3$.

d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_1}$.	h, k, l.	d_{cal}(Å).
4,66.....	2	1 0 0	4,6740
3,29.....	100	1 1 0	3,3055
2,69.....	4	1 1 1	2,6986
2,33.....	56	2 0 0	2,3370
2,09.....	<2	2 1 0	2,0902
1,91.....	76	2 1 1	1,9081
1,65.....	26	2 2 0	1,6525
1,56.....	2	2 2 1	1,5580
1,48.....	40	3 1 0	1,4780
1,41.....	2	3 1 1	1,4093
1,35.....	10	2 2 2	1,3493
1,30.....	2	3 2 0	1,2963
1,25.....	36	3 2 1	1,2492
1,167....	4	4 0 0	1,1685
1,134....	2	3 2 2 / 4 1 0	1,1336
1,100....	20	4 1 1 / 3 3 3	1,1017
1,072....	2	3 3 1	1,0723
1,044....	10	4 2 0	1,0451

d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_1}$.	h, k, l.	d_{cal}(Å).
1,019.....	2	4 2 1	1,0199
0,996.....	10	3 3 2	0,9965
0,953.....	8	4 2 2	0,9541
0,935.....	<2	4 3 0 / 5 0 0	0,9348
0,916.....	18	4 3 1 / 5 1 0	0,9167
0,8995....	2	3 3 3 / 5 1 1	0,8995
0,8679....	2	4 3 2 / 5 2 0	0,8679
0,8532....	14	5 2 1	0,8534
0,8261....	4	4 4 0	0,8262
0,8134....	2	5 2 2 / 4 4 1	0,8136
0,8016....	16	4 3 3 / 5 3 0	0,8016
0,7900....	4	5 3 1	0,7900
0,7790....	10	6 0 0 / 4 4 2	0,7790

Les intensités correspondent aux hauteurs de pics, au-dessus du fond continu, sur les diffractogrammes.

Les d calculés correspondent à

$$a = 4{,}6740 \text{ Å}.$$

(*) Séance du 11 septembre 1967.

(Laboratoires de Chimie minérale et de Cristallographie de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des iodures basiques de cadmium.*
Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Daniel Groult**, transmise par M. Paul Pascal.

Les réactions de l'oxyde de cadmium sur les solutions d'iodure de cadmium de concentrations variées, portées à l'ébullition, conduisent aux sels stables $Cd(OH)I$ et $Cd_4(OH)_6I_2$ (*o-rh*). Des composés intermédiaires apparaissent en milieu dilué; deux d'entre eux, $Cd_3(OH)_4I_2$ et $Cd_7(OH)_{10}I_4$, ont pu être définis.

L'étude des iodures basiques de cadmium a été menée parallèlement à celle des bromures en suivant les mêmes méthodes de préparation [1]. Toutefois, nous avons mis en œuvre l'oxyde de cadmium au lieu de l'hydroxyde, celui-ci conduisant à des sels basiques moins bien cristallisés, qu'il soit pulvérulent ou en paillettes [2]. Dans ce dernier cas, la très forte orientation préférentielle des cristallites ralentit vraisemblablement les réactions et les sels instables, qui peuvent apparaître en milieu dilué, sont toujours mélangés d'hydroxyde.

L'oxyde de cadmium a été ajouté à raison de 0,5 à 15 g à 1 l de solution bouillante d'iodure dont la concentration a varié de 0,001 à 1,5 mole pour 1000 g.

L'évolution des réactions a été suivie par examen radiocristallographique des solides séchés sur papier filtre. Lorsque ceux-ci ne présentaient qu'un spectre caractéristique, la méthode des restes a été appliquée pour déterminer leur composition, après refroidissement du système. Par ailleurs, chacune de ces phases a été séparée par filtration et lavage au méthanol qui les détériore beaucoup moins que l'éthanol.

Les prélèvements solides et liquides ont été dissous dans l'acide acétique à 40 %, le cadmium dosé par complexométrie, l'ion I^- sous forme d'iodure d'argent [3], la teneur en eau a été évaluée par différence.

Les résultats analytiques ont permis de tracer les droites reproduites sur la figure 1, relatives aux essais de durées comprises entre 5 et 20 h, et celles de la figure 2, correspondant aux équilibres obtenus après 5 jours d'ébullition.

Le cas échéant, pour élargir le faisceau de droites de restes, nous avons ajouté, après refroidissement du système, une solution concentrée d'iodure de potassium; les droites supplémentaires ainsi obtenues sont indiquées par des tirets sur la figure 1.

Les résultats déduits de la méthode des restes et des analyses directes, groupés dans le tableau I, sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour les formules envisagées.

Les zones de formation des composés stables, subsistant après 5 à 10 jours d'ébullition, soit $Cd(OH)_2$; $CdI_2, 3\,Cd(OH)_2$; $CdI_2, Cd(OH)_2$ sont limitées

TABLEAU I.

		I-CdI_2, $Cd(OH)_2$.	II-CdI_2, $2Cd(OH)_2$.	III-$2CdI_2$, $5Cd(OH)_2$.	IV-CdI_2, $3Cd(OH)_2$.
$\frac{I}{Cd}$.	Théorique	1,000	0,666	0,571	0,500
	Méthode des restes	1,000	0,668	0,569	0,500
	Solide lavé	1,000	0,657	0,567	0,499
$\frac{H_2O}{Cd}$.	Théorique	0,500	0,666	0,714	0,750
	Méthode des restes	0,500	0,662	0,729	0,770
	Solide lavé	0,539	0,740	0,741	0,779

respectivement aux concentrations finales en iodure de cadmium de 0,005, 0,1 et 1,5 mole pour 1000 g de solution.

L'iodure $2CdI_2$, $5Cd(OH)_2$ se trouve à l'état de pureté au bout de 10 h pour les teneurs comprises entre 0,008 et 0,035 et le sel CdI_2, $2Cd(OH)_2$,

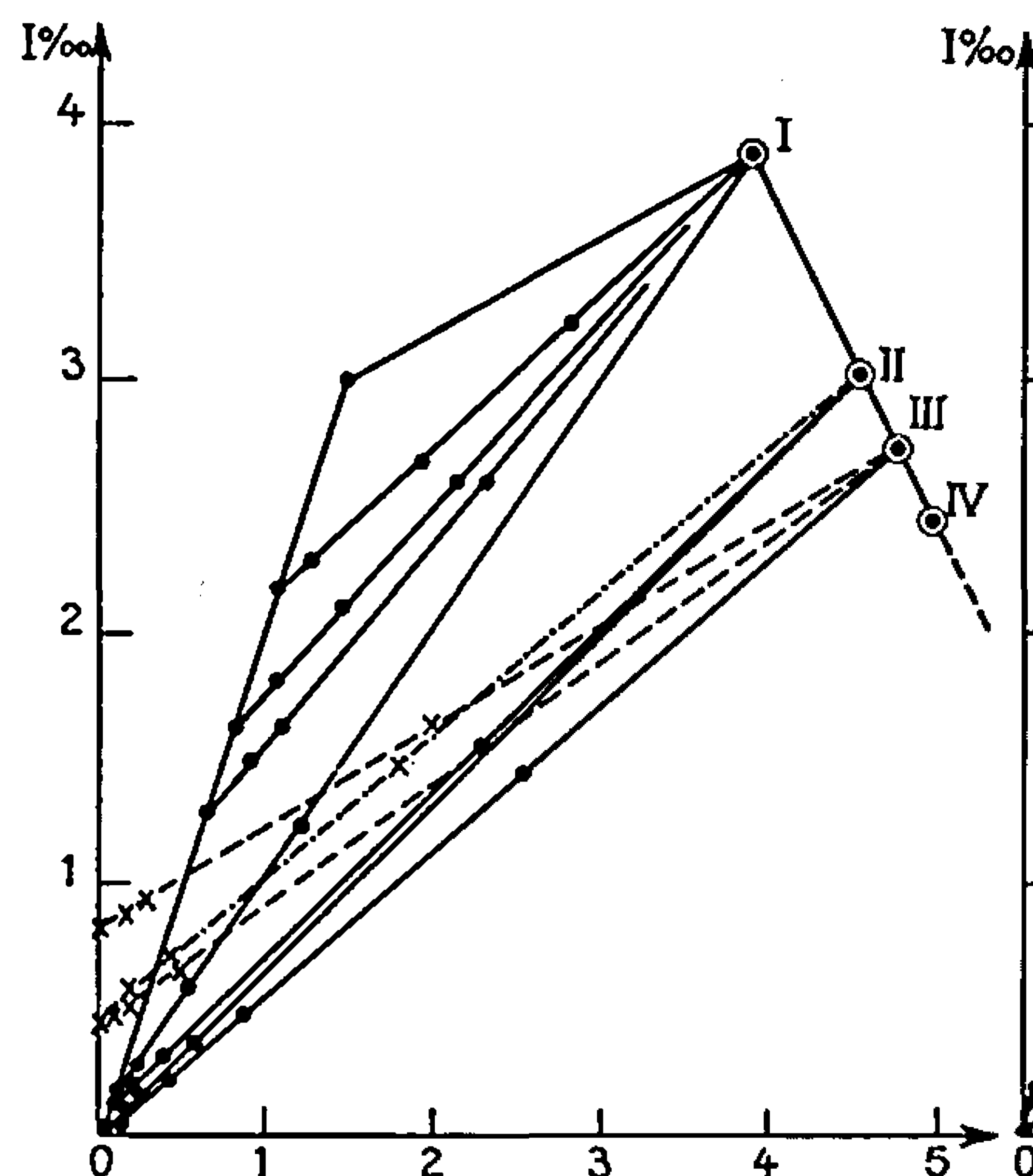


Fig. 1.

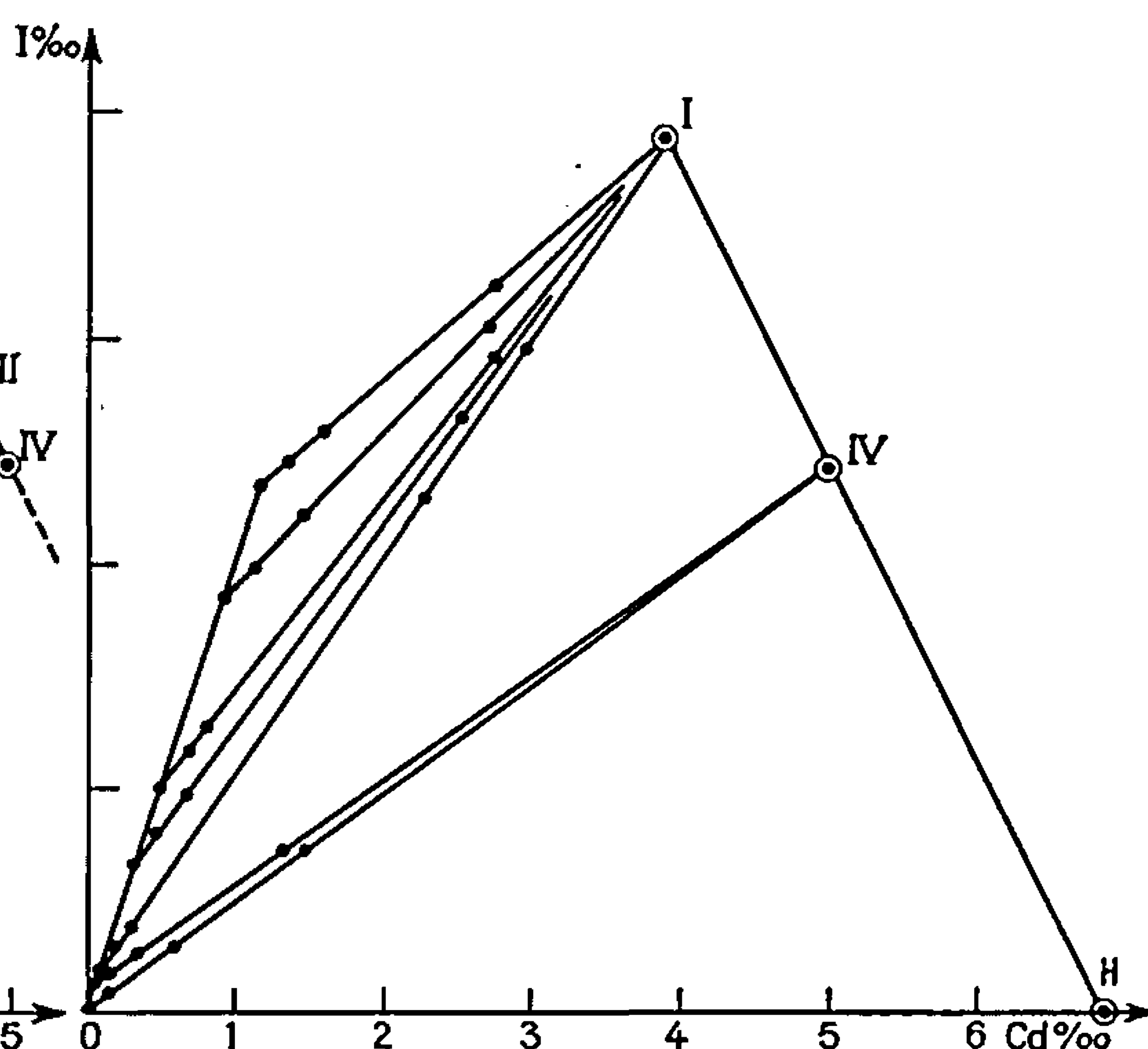


Fig. 2.

au bout de 5 à 10 h, si les titres varient de 0,035 à 0,10. Ces deux composés se transforment ultérieurement en CdI_2, $3Cd(OH)_2$. Entre 0,085 et 0,10 mole l'évolution se fait avec passage par le sel CdI_2, $Cd(OH)_2$.

Aux grandes dilutions, allant de 0,001 à 0,008 mole pour 1000 g, les radiogrammes révèlent la présence de composés intermédiaires que nous n'avons pu définir. Ils sont en effet toujours apparus en mélange avec une ou plusieurs des phases suivantes : CdO; $Cd(OH)_2$; $2CdI_2$, $5Cd(OH)_2$ et CdI_2, $3Cd(OH)_2$.

Les diffractogrammes X obtenus suivant la méthode précédemment décrite ([1]) ont permis d'attribuer à chacun des composés les distances interréticulaires et les intensités ([4]) suivantes :

CdI_2, $Cd(OH)_2$ ou $CdOHI$: 6,48 (15); 4,89 (20); 4,63 (20); 4,27 (10); 3,733 (10); 3,256 (100); 3,208 (50); 3,152 (70); 3,101 (2); 2,950 (75); 2,905 (95); 2,744 (5); 2,710 (5); 2,631 (2); 2,598 (2); 2,478 (10); 2,446 (5); 2,435 (10); 2,319 (45); 2,295 (45); 2,215 (5); 2,160 (10); 2,090 (15); 2,042 (5); 2,028 (10); 2,013 (20); 1,967 (20); 1,900 (60); 1,865 (30); 1,824 (5); 1,806 (5); 1,793 (15); 1,780 (10); 1,736 (5); 1,701 (2); 1,645 (10); 1,639 (10); 1,626 (2); 1,610 (5); 1,605 (5); 1,576 (5); 1,515 (10); 1,505 (2); 1,452 (5); 1,426 (10); 1,408 (5); 1,395 (2); 1,380 (5); 1,314 (10); 1,303 (2); 1,293 (10); 1,278 (2); 1,227 (2); 1,222 (2); 1,215 (5); 1,202 (5).

CdI_2, $2Cd(OH)_2$ ou $Cd_3(OH)_4I_2$: 6,36 (20); 5,47 (15); 5,21 (5); 4,08 (40); 3,831 (10); 3,687 (10); 3,622 (10); 3,482 (5); 3,233 (15); 3,184 (15); 3,122 (100); 3,032 (85); 2,944 (5); 2,909 (5); 2,823 (10); 2,690 (70); 2,557 (15); 2,492 (5); 2,360 (35); 2,253 (5); 2,121 (2); 2,031 (2); 1,916 (10); 1,812 (80); 1,806 (80); 1,781 (25); 1,742 (10); 1,670 (2); 1,574 (2); 1,555 (30); 1,478 (5); 1,465 (5).

$2CdI_2$, $5Cd(OH)_2$ ou $Cd_7(OH)_{10}I_4$: 6,35 (35); 5,12 (5); 4,91 (2); 4,69 (5); 4,13 (2); 4,05 (5); 3,498 (5); 3,400 (5); 3,169 (15); 3,092 (100); 3,035 (2); 2,948 (2); 2,921 (2); 2,753 (5); 2,644 (80); 2,624 (45); 2,576 (25); 2,475 (20); 2,400 (30); 2,376 (35); 2,112 (10); 2,067 (5); 1,813 (50); 1,796 (35); 1,762 (10); 1,737 (5); 1,730 (5); 1,644 (2); 1,596 (5); 1,583 (5); 1,555 (10); 1,545 (2); 1,513 (2); 1,478 (2).

Les équidistances trouvées pour CdI_2, $3Cd(OH)_2$ ou $Cd_4(OH)_6I_2$ s'indexent dans le système orthorhombique (tableau II), la maille élémentaire ayant pour paramètres $a = 7,70$ Å, $b = 10,28$ Å, $c = 7,00$ Å.

Avec 2 molécules par maille, la densité calculée est de $4,83\ g.cm^{-3}$ en bon accord avec la densité trouvée $4,80 \pm 0,05\ g.cm^{-3}$.

TABLEAU II.

h, k, l.	d(Å) calc.	d(Å) mes.	I/I_0	h, k, l.	d(Å) calc.	d(Å) mes.	I/I_0	h, k, l.	d(Å) calc.	d(Å) mes.	I/I_0
1 1 0...	6,164	6,16	35	0 0 3...	2,333	2,330	10	0 2 4...	1,655	1,657	2
0 1 1...	5,784	5,78	10	1 3 2...	2,333			2 5 2...	1,610	1,610	2
0 2 0...	5,140	5,13	10	0 1 3...	2,274	2,273	20	3 4 2...	1,612		
1 1 1...	4,625	4,62	25	3 0 2...	2,069	2,070	15	3 5 0...	1,605	1,604	5
0 2 1...	4,143	4,13	5	0 4 2...	2,072			2 6 0...	1,566	1,560	5
2 0 0...	3,850	3,855	25	0 5 0...	2,056	2,060	15	3 5 1...	1,564		
1 2 1...	3,649	3,644	5	3 3 0...	2,054	2,055	15	0 3 4...	1,558	1,556	2
2 1 1...	3,205	3,207	100	3 1 2...	2,033	2,030	5	5 0 0...	1,540	1,540	10
1 0 2...	3,184	3,183	20	2 0 3...	1,994	1,996	2	4 0 0...	1,541		
1 3 0...	3,132	3,120	30	1 4 2...	2,000			3 3 3...	1,541		
2 2 0...	3,082	3,078	15	0 5 1...	1,973	1,968	5	0 6 2...	1,539		
0 3 1...	3,078			0 3 3...	1,928	1,928	40	2 2 4...	1,521	1,520	5
1 1 2...	3,041	3,040	10	2 4 2...	1,824	1,820	15	5 1 0...	1,523		
0 2 2...	2,892	2,889	10	4 1 1...	1,826			1 5 3...	1,512	1,513	5
1 3 1...	2,858	2,852	5	3 4 0...	1,816			4 3 2...	1,513		
2 2 1...	2,821	2,818	10	4 2 0...	1,803	1,804	5	5 0 1...	1,504	1,504	5
1 2 2...	2,707	2,706	2	3 3 2...	1,771	1,770	10	4 4 1...	1,505		
2 0 2...	2,589	2,591	55	0 5 2...	1,773			0 7 0...	1,468	1,470	2
2 3 0...	2,560	2,562	20	0 0 4...	1,750	1,750	5	4 1 3...	1,469		
3 0 0...	2,566			4 2 1...	1,746			2 3 4...	1,444	1,444	5
0 3 2...	2,448	2,442	2	1 0 4...	1,705	1,703	2	0 4 4...	1,446		
1 4 0...	2,438			3 1 3...	1,702			2 6 2...	1,429	1,430	5
2 3 1...	2,404	2,400	20	4 3 0...	1,679	1,682	2	1 4 4...	1,421	1,419	2
3 1 1...	2,346	2,345	5	1 1 4...	1,682			5 3 0...	1,405	1,406	2

Il y a donc lieu de distinguer pour l'iodure $CdI_2, 3Cd(OH)_2$ deux variétés cristallines, l'une hexagonale décrite par Feitknecht (5) et l'autre orthorhombique, isotype du bromure correspondant (1) et par suite des halogénures basiques du type atacamite.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 220.

(2) Considéré à tort antérieurement (1) comme étant l'hydroxyde α de Feitknecht. En comparant les diffractogrammes obtenus par réflexion et transmission, P. M. de Wolff a pu montrer qu'il s'agissait de la forme β extrêmement orientée.

(3) L'exactitude de ce mode opératoire a été vérifiée en utilisant la méthode de Volhard, après dissolution dans l'acide sulfurique normal.

(4) Les intensités peuvent varier suivant les montages de diffraction utilisés, lesquels comportent en particulier des différences de vitesse de rotation du porte-échantillon (300 tr/mn dans le cas du diffractomètre, 0,5 tr/mn pour le montage Guinier, mouvement de va-et-vient dans le dispositif Nonius).

(5) W. Feitknecht, *Experientia*, 1, 1945, p. 230.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'association de l'acide perchlorique en solution aqueuse concentrée et la présence des ions* H_3O^+ *et* $H_5O_2^+$ *au voisinage du monohydrate.* Note (*) de M. **Guy Mascherpa**, Mlle **Simone Gibert**, Mme **Daisy Mascherpa** et M. **Antoine Potier**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude cryoscopique du solvant $HClO_4$, H_2O conduit à le considérer comme étant le sel fondu H_3O^+, ClO_4^- soumis à la réaction secondaire



$$2(H_3O^+ + ClO_4^-) \rightleftharpoons H_5O_2^+ + ClO_4^- + 1/2(HClO_4)_2; \qquad K = 8,45.10^{-2}\ \text{mole}^{-1,5}.$$

Le soluté $HClO_4$ y est dimérisé cependant que le soluté H_2O s'associe à H_3O^+ pour donner l'ion $H_5O_2^+$.

L'ionisation des solutions aqueuses concentrées d'acide perchlorique a fait l'objet d'études assez limitées en spectrométrie Raman ([1]) et R. M. N. [([2]), ([3])]. Les auteurs ont tous pensé que l'équilibre d'ionisation était régi par la réaction



$$(1) \qquad HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-.$$

On a aussi montré par des études de conductivité spécifique autour de $HClO_4$ ([4]) que celui-ci subissait la réaction d'autodéshydratation :



$$(2) \qquad 3HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^-.$$

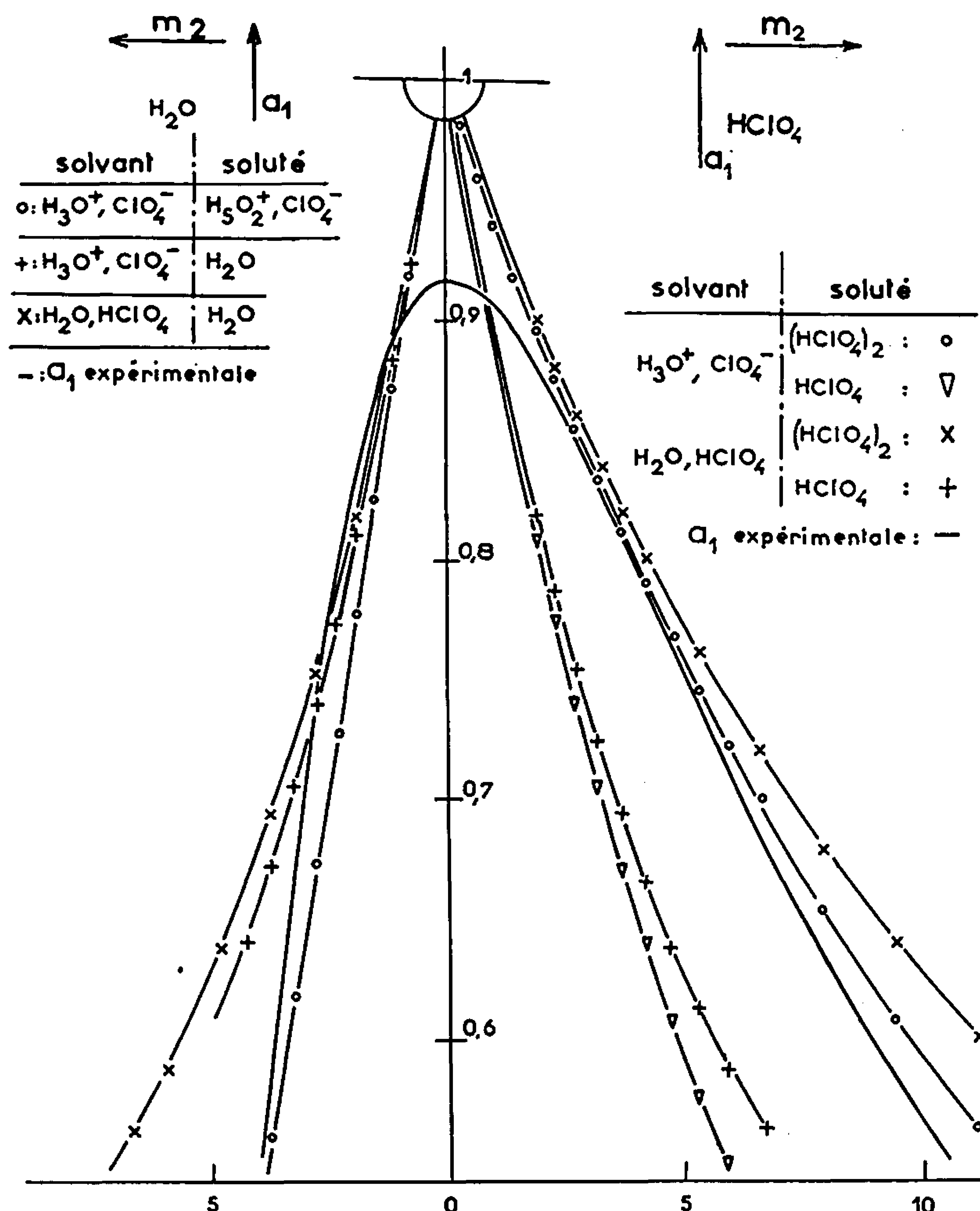
En fait l'étude de son comportement en solution concentrée doit permettre une meilleure compréhension de l'interaction eau-acides forts. Elle vient relayer les études sur H_2SO_4 ([5]) et HNO_3 ([6]).

Le monohydrate de l'acide perchlorique cristallisé est le perchlorate d'oxonium ([7]) et les études déjà citées [([1]), ([2]), ([3])] ainsi que celle des volumes molaires ([4]) indiquent qu'en phase liquide, la réaction (1) est à peu près complète. On a donc pensé qu'il était possible d'appliquer à $HClO_4$, H_2O les théories cryoscopiques des sels fondus dans la recherche de l'identité des particules présentes et des constantes des équilibres caractérisés.

On a, à cet effet, déterminé les courbes des abaissements cryoscopiques des solutés eau et acide perchlorique dans le solvant monohydrate. Ceci a été fait dans un appareil voisin de celui de Gillespie, Hughes et Ingold ([8]) mais par analyse thermique à l'échauffement [méthode de Müller ([9])] et par enregistrement. Les températures étaient reproductibles à $\pm$ 0,003°C. On additionnait progressivement dans l'enceinte close de petites quantités d'eau connues par pesées, à une solution riche en acide perchlorique.

Les courbes obtenues sont parfaitement reproductibles. On a ainsi déterminé les abaissements cryoscopiques de 40 à 75 % (fraction molaire en $HClO_4$) [14].

L'interprétation de ces résultats nécessitait la mesure de l'enthalpie de fusion du monohydrate. Ceci a été fait à l'aide du DSC 1 de Perkin-Elmer



dans un récipient conçu spécialement. On a aussi, avec cet appareil mesuré $c_p^l - c_p^c$ autour du point de fusion :

$$\Delta H_f = 3\,900 \pm 100 \text{ cal.mole}^{-1}, \qquad c_p^l - c_p^c = 50 \text{ cal.deg}^{-1}\text{.mole}^{-1}.$$

Ceci a permis de convertir les résultats précédents en une courbe d'activité du solvant, a_S.

Dans un premier stade de l'interprétation on a cherché à caractériser le comportement des solutés H_2O et $HClO_4$ en considérant les deux cas extrêmes où le monohydrate est, soit entièrement non dissocié, soit entièrement ionisé après que le cas de la dissociation en $HClO_4$ et H_2O ait été éliminé. Dans le premier cas la technique de calcul utilisée est celle

de Gillespie, Hughes et Ingold ([8]) mais appliquée directement aux activités. Dans le second cas on a utilisé une adaptation de la théorie de Haase ([9]) dans laquelle l'activité du solvant a_s est exprimée par

$$a_s = C \,«\, N_A \,» . «\, N_B \,» \quad \text{pour une réaction solvant} \rightarrow A + B,$$

où « N_A » et « N_B » sont des fractions molaires vraies obtenues en tenant compte de la présence de toutes les particules possibles et où C est une constante d'ajustement de l'échelle des activités.

La figure rend compte des résultats dans les hypothèses suivantes :

Soluté $HClO_4$.		Soluté H_2O.	
Solvant non ionisé	Soluté $HClO_4$ » $(HClO_4)_2$	Solvant non ionisé :	Soluté H_2O
» ionisé	» $HClO_4$ » $(HClO_4)_2$	ionisé	Soluté H_2O » $H_5O_2^+$, ClO_4^-

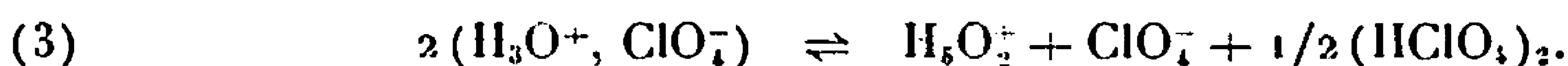
Conclusions :

— le solvant est bien le sel fondu H_3O^+, ClO_4^-;

— l'acide perchlorique est dimérisé en $(HClO_4)_2$;

— l'eau s'associe à l'ion oxonium en donnant $H_5O_2^+$.

Dans une deuxième partie on a tenté de rendre compte totalement de la courbe des activités, c'est-à-dire d'expliquer « l'arrondi » autour du monohydrate. Admettant que celui-ci est déjà entièrement ionisé, on doit penser qu'il subit une dissociation secondaire où interviennent les particules identifiées. L'hypothèse la plus simple est que cette dissociation secondaire est uniquement :



$$(3) \qquad 2(H_3O^+, ClO_4^-) \rightleftharpoons H_5O_2^+ + ClO_4^- + 1/2(HClO_4)_2.$$

On en a calculé la constante d'équilibre à la composition du monohydrate en se référant à une activité ajustée pour cet équilibre :

$$a_{S,\acute{e}q} = C_{\acute{e}q} \,«\, N_A \,» . «\, N_B \,» ;$$

$$(4) \qquad K = \frac{[H_5O_2^+][(HClO_4)_2]^{\frac{1}{2}}}{[H_3O^+]^2[ClO_4^-]} = 8{,}45.10^{-2},$$

ce qui correspond à une seconde ionisation de coefficient $\alpha = 0{,}185$.

On a ensuite utilisé cette constante d'équilibre pour calculer a_s autour du monohydrate. L'accord avec l'expérience se révèle excellent, quoique moins parfait du côté eau. Ceci vient appuyer les conclusions précédentes.

En résumé l'hypothèse que le monohydrate de l'acide perchlorique est un solvant « sel fondu » permet de rendre compte des abaissements cryoscopiques dus à $HClO_4$ et H_2O. Il faut alors admettre la dimérisation de $HClO_4$, la formation de l'ion $H_5O_2^+$ et l'apparition de l'équilibre (3).

En fait ces résultats entrent dans la ligne des idées actuelles sur les solutions aqueuses concentrées en acide fort.

En premier lieu $HClO_4$ n'est pas le seul à être associé, c'est au moins le cas de HNO_3 ([10]), d'ailleurs il l'est comme le prouve des expériences de R.M.N et d'infrarouge ([11]).

En second lieu l'ionisation (1) est acceptée et il ne fait pas de doute que les hypothèses de Hood et Reilly ([3]) sont trop simples pour qu'on puisse affirmer avec eux que (1) est un équilibre et non un déplacement total.

Enfin, l'ion $H_5O_2^+$ que Wyatt ([12]) considère comme présent au voisinage de H_2SO_4, H_2O fait partie de la série des hydrates du proton (de H_3O^+ à $H_9O_4^+$) que de nombreux auteurs ont tenté d'identifier avec plus ou moins de succès dans les solutions aqueuses d'acides concentrés depuis le travail d'Ackermann, Wicke et Eigen ([13]).

Ceci est donc une contribution à l'étude de ces solutions.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) Redlich, Holt et Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 13.
([2]) Gutowsky et Saïka, *J. Chim. Phys.*, 21, 1953, p. 1688.
([3]) Hood et Reilly, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 2067.
([4]) N. Bout, *Thèse*, Montpellier, 1966.
([5]) Gillespie, Hughes et Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2473.
([6]) Gillespie, Hughes et Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2552.
([7]) Volmer, *Liebigs, Ann. Chim.*, 8, 1937, p. 143.
([8]) Müller, *Ann. Chim.*, 8, 1937, p. 143.
([9]) Haase, *Z. Naturf.*, 8 *a*, 1953, p. 380.
([10]) Kozlowska, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 308-319.
([11]) A. C. Pavia, ce laboratoire (Communication personnelle).
([12]) Wyatt, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 162.
([13]) Ackermann, Wicke et Eigen, *Z. Phys. Chem.*, N. F. 1, 1954, p. 340.
([14]) Gibert, *Diplôme d'Études supérieures*, décembre 1966, Montpellier.

(*Laboratoire des Acides minéraux, associé au C. N. R. S.*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et réduction de l'acide arsenio-12 molybdique.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Roland Contant**, présentée par M. Georges Chaudron.

La formation de l'acide arsenio-12 molybdique a été mise en évidence en milieu eau-dioxanne à 50 %; l'acide libre a été isolé. La polarographie sur électrode de platine montre qu'il s'agit d'un isomère α. La réduction électrolytique en milieu acide conduit à deux dérivés réduits renfermant 2 et 4 molybdènes pentavalents sur 12.

Ferrari et Nanni ont préparé les sels d'ammonium et de potassium de l'acide arsenio-12 molybdique à partir de solutions acidifiées d'arseniate et de molybdate dans les proportions 1/12. Or la polarographie sur électrode de platine tournante de la solution jaune obtenue dans ces conditions montre qu'il se forme de l'acide 2-arsenio-18 molybdique ([2]).

L'étude de l'acidification a été reprise en opérant dans un milieu eau dioxanne à 50 % en volume, ce type de solvant ayant un effet stabilisant ([3]). L'acidification du mélange d'arséniate et de molybdate dans les proportions 1/12 a été suivie par potentiométrie et spectrophotométrie. Sur la courbe potentiométrique (*fig.* 1) on observe deux sauts de pH, le premier pour environ 19 équivalents acides par arsenic (identique à celui qu'on observe en solution aqueuse) et le second pour 23 équivalents acides. Les mesures spectrophotométriques confirment la formation totale d'un composé absorbant pour 23 équivalents, ce qui correspond à la formation de l'arsenio-12 molybdate :



$$12\,MoO_4^{2-} + AsO_4H^{2-} + 23\,H^+ \rightarrow [(AsO_4)(MoO_3)_{12}]^{3-} + 12\,H_2O.$$

Préparation. — L'acide a été préparé de la manière suivante :

On mélange, d'une part 240 ml de molybdate de sodium 2 M (0,48 mole), 80 ml d'une solution d'acide arsenique 0,5 M (0,04 mole) et 40 ml d'acide perchlorique concentré et, d'autre part, 380 ml de dioxanne et 40 ml d'acide concentré.

On verse le mélange acide arsenique-molybdate dans le dioxanne acidifié en agitant. La solution se colore en jaune intense; on ajoute alors 500 ml d'acide perchlorique concentré. Il se forme un précipité jaune qui est essoré, lavé avec un mélange d'acide chlorhydrique concentré et de dioxanne et séché en présence de pastilles de soude pour éliminer l'acide chlorhydrique.

L'arsenic est dosé par colorimétrie sous forme d'arsenio-vanado-molybdate [([4]), ([5])] et le molybdène par polarographie en milieu acide ([6]). On trouve Mo/As = 12.

Le titrage par la soude effectué dans un milieu eau-dioxanne montre que l'acide a trois acidités fortes et qu'il n'est stable que jusqu'à pH 3. La courbe de titrage est identique à la courbe de formation (*fig.* 1).

L'acide arsenio-12 molybdique est stable dans les milieux eau-dioxanne ou eau-alcool, mais en solution aqueuse il est complètement décomposé en quelques instants.

L'acide arsenio-12 molybdique a été polarographié sur électrode de platine tournante dans un milieu HCl N/2 dioxanne à 50 %. Sur le polarogramme qui est nettement différent de celui de l'acide 2-arsenio-18 molybdique, on observe cinq vagues de réduction de hauteurs égales et dont les potentiels de demi-vague par rapport à l'électrode à calomel saturée sont les suivants : + 0,36, + 0,245, + 0,02, — 0,13 et — 0,23 V.

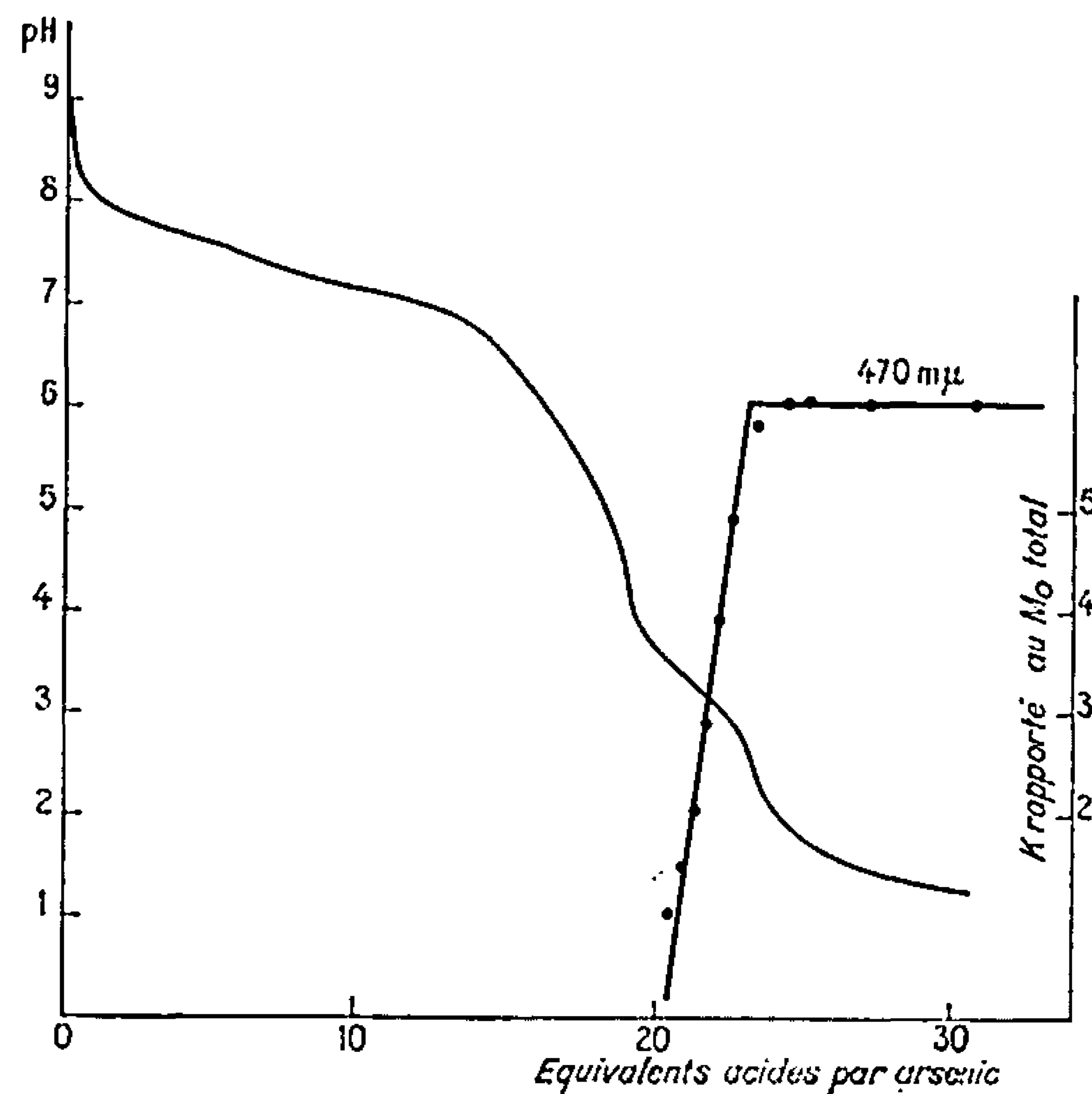


Fig. 1.

La comparaison du polarogramme avec celui de l'acide silico-12 molybdique ([3]) effectué dans les mêmes conditions montre qu'il s'agit de vagues de deux électrons et que ce composé est l'isomère α. Les potentiels de demi-vague sont légèrement plus positifs que ceux de l'acide silico-12 molybdique correspondant.

Des solutions d'acide arsenio-12 molybdique dans le dioxanne à 50 % ont été réduits électrolytiquement à potentiel contrôlé à 0°, sur électrode de platine et sous atmosphère inerte. L'avancement de la réduction a été suivi par coulométrie. Les courbes donnant le potentiel redox et la densité optique à une longueur d'onde en fonction du nombre n d'atomes de molybdène (sur 12) réduits à l'état pentavalent (*fig.* 2) présentent deux points d'équivalence pour $n = 2$ et 4.

D'autre part, les polarogrammes effectués au cours de la réduction montrent que les deux premières vagues passent successivement et sans changement dans la partie anodique. On met donc ainsi en évidence deux composés réduits que nous appellerons II_α et IV_α. Ils ont été isolés

sous forme d'acides cristallisés en les précipitant par l'acide perchlorique. Ces deux composés ont des spectres très voisins de ceux des dérivés réduits correspondants de l'acide silico-12 molybdique.

Contrairement à l'acide non réduit les acides réduits ne se décomposent pas en solution aqueuse mais au-dessus de 0° leurs solutions évoluent rapidement. Cette évolution est ralentie par la présence de dioxanne ou d'alcool et par l'élévation du pH.

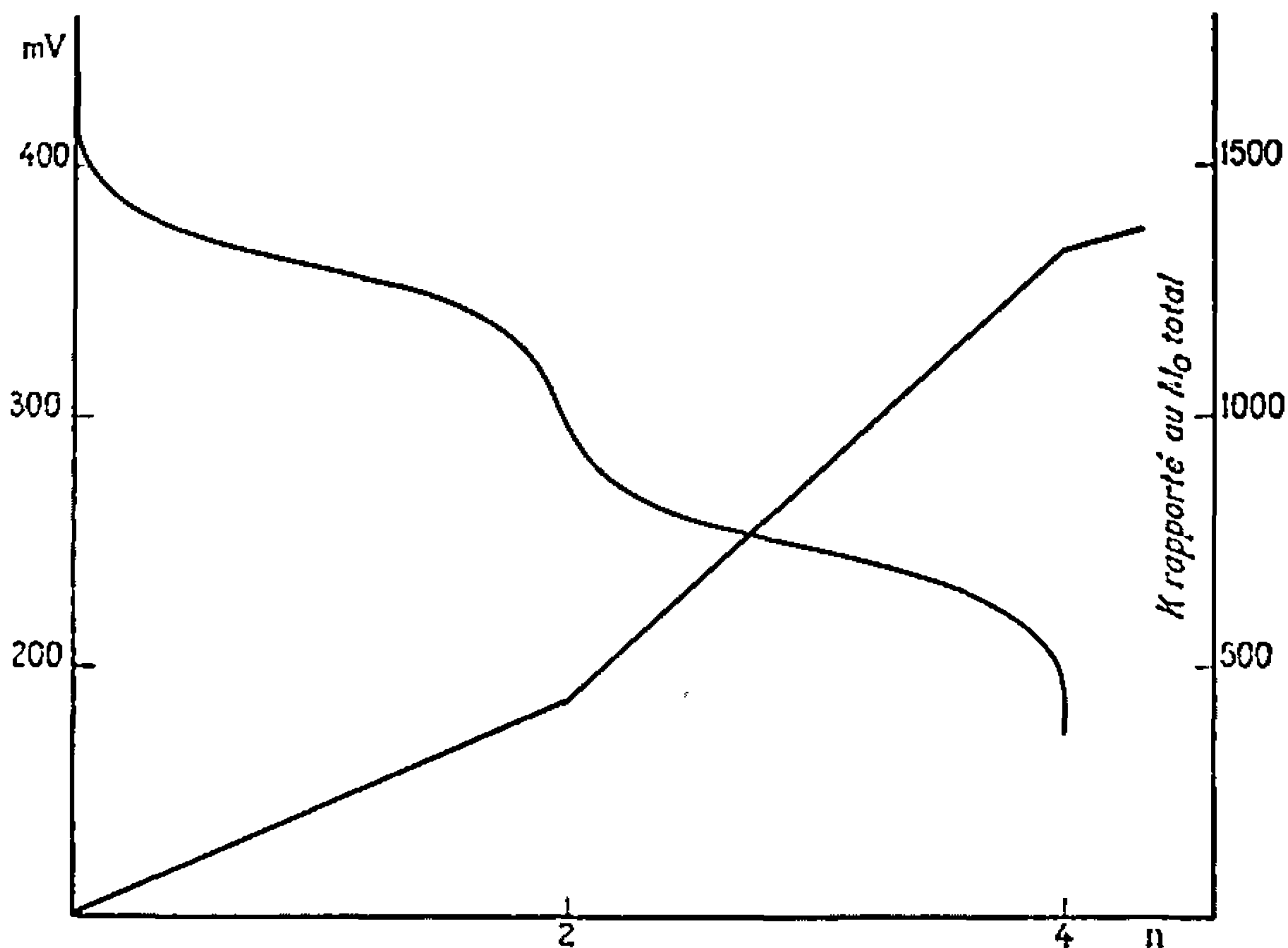


Fig. 2.

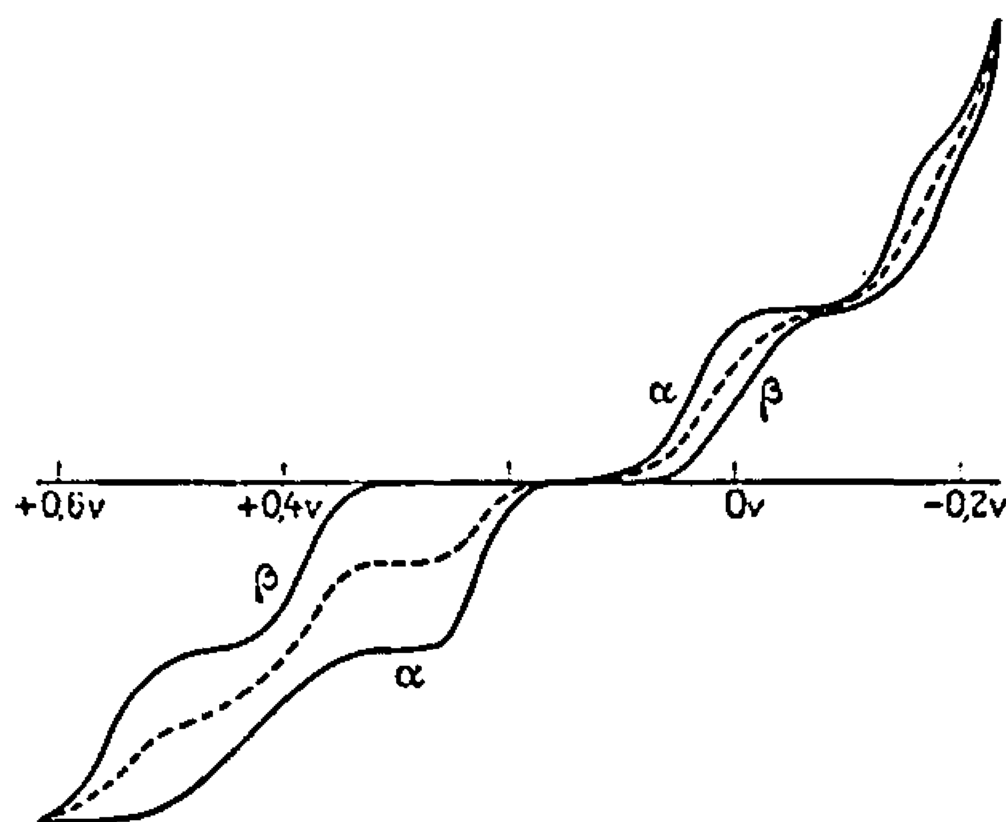


Fig. 3.

Elle a été suivie par polarographie sur le dérivé IV_α en milieu HCl 0,5 N (*fig.* 3). On observe que la hauteur de la vague d'oxydation de IV en II diminue tandis qu'il apparaît une nouvelle vague plus positive mais la hauteur totale du polarogramme reste constante. On obtient finalement un polarogramme entièrement nouveau qui présente toujours quatre vagues de deux électrons. La comparaison avec le polarogramme de l'acide silicomolybdique montre qu'il s'agit de l'isomère β. Ce résultat est confirmé par spectrophotométrie.

L'évolution des solutions de l'acide II_α conduit également au dérivé IV_β, ce qui s'explique par le peu de stabilité du composé II_α.

Le dérivé réduit IV_β a, d'autre part, été obtenu par synthèse directe et isolé sous forme d'acide cristallisé.

(*) Séance du 11 septembre 1967.

(1) FERRARI et NANNI, *Gazz. Chim. Ital.*, 69, 1939, p. 301.

(2) P. SOUCHAY, R. CONTANT et J. M. FRUCHART, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 973.

(3) R. MASSART et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.

(4) D. K. GULLSTROM et M. G. MELLON, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1809.

(5) B. CHARRETON, F. CHAUVEAU, G. BERTHO et P. COURTIN, *Chim. Anal.*, 47, 1965, p. 17.

(6) L. GUIBE et P. SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 684.

(Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sélénio et telluro-arséniures de cuivre :* CuAsSe *et* CuAsTe. *Les sulfo et sélénio-arséniures d'argent :* AgAsS *et* AgAsSe. Note (*) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

La combinaison directe de l'arsenic avec le soufre, le sélénium, le tellure d'une part, et le cuivre ou l'argent d'autre part, donne les composés orthorhombiques CuAsSe, CuAsTe, AgAsS et AgAsSe, de même structure cristalline que leur homologue naturel, la lautite.

Leur halogénolyse conduit aux halogénures monovalents Mx, au trihalogénure d'arsenic AsX_3 et à l'halogénure A_2X_2.

Leur thermolyse donne M_2A, As_4A_3 et As.

X = Halogène—M = Ag ou Cu—A = S, Se ou Te.

Dans le groupe des azotides, au cours de nos travaux antérieurs, nous avons isolé et décrit les sulfophosphure et séléniophosphure de cuivre : CuPS et CuPSe [2].

Le sulfoarséniure de cuivre CuAsS existe dans la nature sous le nom de lautite; sa structure cristalline est décrite par plusieurs auteurs dont Graig et Stephenson [3].

Hahn [4] a étudié des composés de formules homologues qu'il obtient avec le fer, les azotides et les sulfurides.

Dans ce travail nous avons cherché à préparer des composés de formule générale MBA, M étant un métal monovalent (Cu, Ag, Tl^I), B un azotide (As, Sb, Bi) et A un sulfuride (S, Se, Te).

La présente Note ne traitera que les dérivés obtenus avec l'arsenic, le cuivre ou l'argent et les sulfurides.

Les quatre corps CuAsSe, CuAsTe, AgAsSe se préparent très aisément à partir des éléments, en tube de silice scellé sous vide.

Pour les dérivés soufrés et séléniés, nous chauffons deux jours à 650°C et un jour à 900°C. Pour favoriser le développement de gros cristaux isolés, les préparations sont réchauffées pendant quelques jours à 800°C. Au-dessus de 1000°C ces composés commencent à se dissocier. Le telluroarséniure de cuivre ne se forme bien qu'à 1000°C où il est maintenu pendant un jour seulement, une prolongation de chauffe conduisant à une attaque du tube de quartz. La trempe brutale à l'air et surtout à l'eau provoque la décomposition partielle de tous ces composés.

Le telluroarséniure de cuivre est une substance noire, très dure, à reflets violets. Les autres sont noirs très brillants, donnant très aisément de grandes excroissances cristallisées.

Les diagrammes de poudre ont été étudiés par la méthode de Lipson. Nous avons pu indicer toutes les raies des différents spectres dans le système orthorhombique. L'analogie de ces diagrammes avec celui de la lautite permet de conclure à l'identité des structures cristallines de tous ces composés.

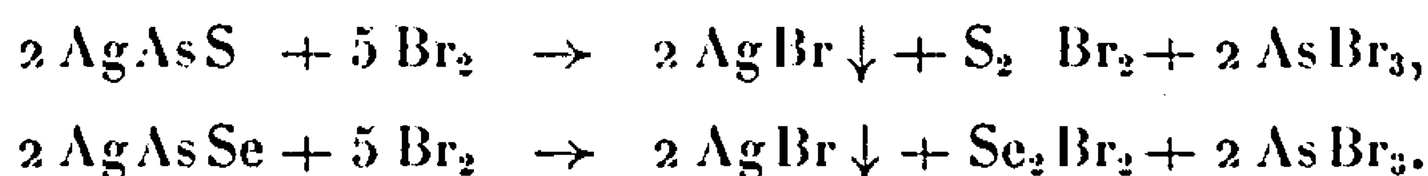
Les spectres ont été faits avec le rayonnement K_α du cuivre, $\lambda = 1{,}5417$ Å. Les résultats cristallographiques sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Les sulfo, sélénio et telluroarséniures d'argent ou de cuivre sont des composés relativement stables à l'air et dans l'eau. Les alcalis concentrés n'ont aucune action sur eux. L'acide chlorhydrique concentré, le gaz chlorhydrique ne les attaquent pas à froid. Seuls AgAsS et CuAsSe sont détruits à chaud avec précipitation d'arsenic.

CuAsTe et curieusement AgAsSe ne sont que peu altérés. L'acide nitrique concentré dissout AgAsS et CuAsTe, alors que AgAsSe et CuAsTe ne sont attaqués qu'à chaud et péniblement. Seule l'eau régale les détruit tous à froid.

Les halogènes les décomposent en laissant un précipité d'halogénure monovalent.

La bromolyse de AgAsS et AgAsSe a été spécialement étudiée. L'action brutale d'un excès de brome les détruit selon les équations suivantes :



$$2\,AgAsS + 5\,Br_2 \rightarrow 2\,AgBr\downarrow + S_2Br_2 + 2\,AsBr_3,$$
$$2\,AgAsSe + 5\,Br_2 \rightarrow 2\,AgBr\downarrow + Se_2Br_2 + 2\,AsBr_3.$$

Ces équations ont été établies par études chimiques et cristallographiques et en nous référant à des échantillons obtenus purs dans des conditions très proches de celles de la bromolyse.

Toutes ces réactions sont fortement exothermiques. Pour amortir la violence des réactions, nous démarrons toujours dans du brome solide porté à — 60°C dans un thermostat « Colora Tauchkühler TK 68 ».

Dans ces conditions, nous préparons aisément les bromures de soufre et de sélénium S_2Br_2 et Se_2Br_2 à partir des éléments, en proportions stœchiométriques et dans des tubes de silice scellés sous vide. Nous nous sommes inspiré de la méthode de Ruff et Wenzel ([5]).

Pour le tribromure d'arsenic, nous avons modifié la méthode de Serullas ([6]).

L'action très ménagée des halogènes conduit à des composés d'addition dont l'étude est en cours.

La thermolyse de ces composés commence à 450°C et est complète à 750°C. On obtient un résidu de sulfure ou de séléniure monovalent, un distillat comprenant du sulfure ou du séléniure d'arsenic et de l'arsenic.

L'étude physicochimique et cristallographique des corps isolés, leur identification à des étalons préparés purs nous a permis d'établir le mécanisme général suivant :



$$6\,MBA \xrightarrow{450\text{-}750^\circ C} 3\,M_2A + B_4A_3 + 2\,B.$$

Pour le cas du sulfoarséniure d'argent nous avons



$$6\,AgAsS \rightarrow 3\,Ag_2S + As_4S_3 + 2\,As.$$

Le sulfure d'arsenic As_4S_3, jaune cristallisé s'obtient en chauffant à 750°C en ampoules scellées sous vide les éléments arsenic et soufre pris dans les proportions stœchiométriques [(7), (8)].

Rappelons que les sulfo et séléniophosphures de cuivre obéissent au même mécanisme de thermolyse (1) :



$$6\,CuPA \rightarrow 3\,Cu_2A + P_4A_3 + 2\,P.$$

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) J. Kamsu Kom, *Annales de Chimie* (13), 9, 1964, p. 200.
(2) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 701.
(3) D.-C. Graig et N. C. Stephenson, *Acta Crystallog. Danem.*, 19, n° 4, 1965, p. 543-547.
(4) H. Hahn et W. Klingen, *Die Naturwicssenschaften*, Dtsch., 52, n° 17, 1965, p. 494.
(5) Ruff et Wenzel, *Ber.*, 36, 1903, p. 2438.
(6) Serullas, *Ann. Chim. phys.*, (2), 38, 1828, p. 318.
(7) Dana, *Minéralogie*, 7e édit., 1, p. 198.
(8) J. Krenner, *Z. Krist.*, 43, 1897, p. 476.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Abidjan, R. C. I.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes formés entre le séléniure d'ytterbium divalent* YbSe *et les séléniures des terres rares* L_2Se_3. Note (*) de M. **Charles Souleau** et Mlle **Micheline Guittard** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Trois phases sont observées dans ces systèmes : 1° les domaines d'homogénéité cubiques de type Th_3P_4, adjacents aux séléniures L_2Se_3 de type γ (L = La à Dy); 2° les domaines d'homogénéité dérivés de la structure type NaCl de YbSe, passant progressivement à la structure rhomboédrique type $CaHo_2Se_4$. Les formules YbL_2Se_4 (L = Ho à Lu, et Y) sont incluses dans ces domaines; 3° les composés YbL_2Se_4 (L = Ho à Yb et Y) ayant à basse température une seconde forme cristalline orthorhombique de type Yb_3S_4.

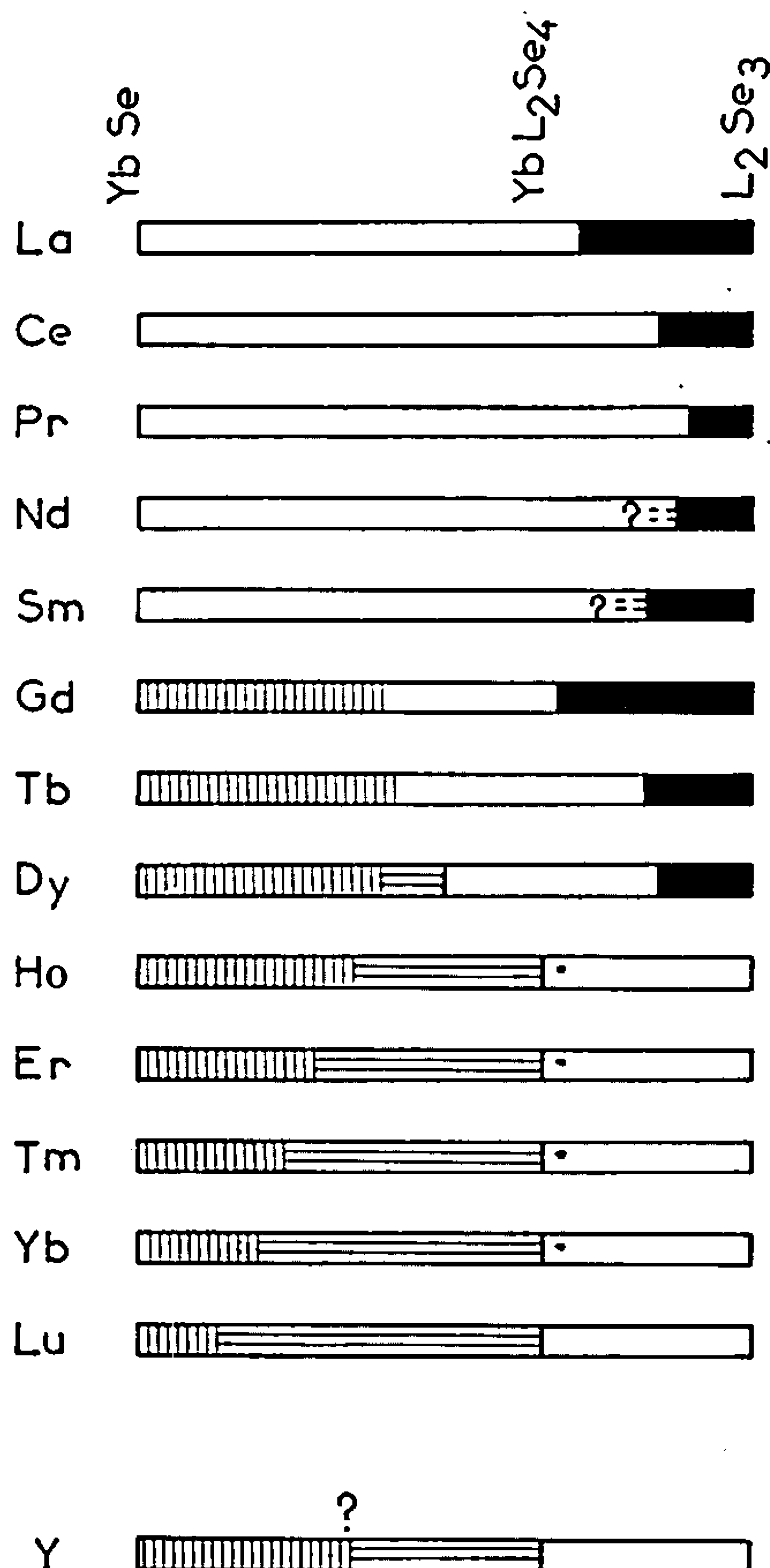
L'étude des systèmes L_2Se_3-CaSe [2] a montré l'existence de deux sortes de domaines d'homogénéité : les lanthanides légers conduisent à la formation de solutions solides de type Th_3P_4 à partir des séléniures L_2Se_3, les lanthanides lourds conduisent à la formation de solutions solides à partir de CaSe et montrant une évolution structurale tout à fait particulière. La présente Note est consacrée aux systèmes L_2Se_3-YbSe très comparables aux précédents. Cet exposé englobe les résultats publiés dans une Note précédente [3] relative au système YbSe-Yb_2Se_3.

Du lanthane au dysprosium (tableau I) on observe des domaines d'homogénéité de type Th_3P_4 partant des séléniures L_2Se_3 de type γ (ou Th_3P_4 lacunaire en cations). Les étendues de ces domaines ont été déterminées en suivant les variations du paramètre du réseau cubique. Cependant il n'a pas été possible de mesurer cette étendue dans le système Nd_2Se_3-YbSe par suite de la quasi-identité des rayons des ions Yb^{2+} et Nd^{3+}. D'autre part dans le système YbSe-Sm_2Se_3, la méthode de préparation utilisée entraîne une dissociation du séléniure de samarium et ôte toute signification aux résultats obtenus. Dans tous les cas les domaines d'homogénéité n'atteignent pas la composition $Yb^{II}L_2Se_4$ qui aurait pu constituer leur limite puisque, alors, le réseau cesse d'être lacunaire et que la formule générale devient celle du type cristallin. Un semblable phénomène a été observé dans les systèmes CaSe-L_2Se_3. De plus, comme dans ces derniers systèmes, les étendues des domaines ne varient pas régulièrement dans la famille des terres rares, mais présentent deux maximums, situés au niveau des premiers éléments, et au niveau du gadolinium (tableau I).

Des composés du type $Yb^{II}L_2Se_4$ ont été obtenus de l'holmium au lutécium, et pour l'yttrium. Nous sommes amenés à les décrire à l'aide d'une maille légèrement différente de celle utilisée pour les composés isotypes CaL_2Se_4 et Yb_3Se_4 dans les précédentes publications [2], à la suite d'une étude structurale effectuée sur un monocristal de $CaHo_2Se_4$ qui sera décrite ultérieurement [4]. En notation hexagonale cette maille

TABLEAU I.

Types cristallins rencontrés dans les systèmes L_2S_3-YbS *à* 1350°C.



En noir : Solutions solides type Th_3P_4.

Hachures verticales : Solutions solides type NaCl, ou dérivés de ce type par une surstructure cubique.

Hachures horizontales : Solutions solides rhomboédriques provenant de la déformation progressive des précédentes.

Les astériques indiquent la présence à basse température d'une seconde phase type Yb_2S_3 pour les composés YbL_2Se_4.

conserve le même paramètre *c* mais voit son paramètre *a* divisé par deux. Son volume est quatre fois plus petit et elle contient une demi-formule au lieu de deux dans la description précédente.

La détermination des paramètres (tableau II) a été effectuée sur des clichés de poudres étalonnés, à partir de raies d'indices 206, 220, 1020, 302, 314, 2116, 318, en utilisant la méthode des moindres carrés. Les

TABLEAU II.

Paramètres, en notations hexagonale et rhomboédrique, des composés YbL_2Se_4.

	Notation hexagonale.			Notation rhomboédrique.		
	a (Å) ± 0,01.	c (Å) ± 0,02.	$\frac{c}{a}$.	l_{rH} (Å).	α_{rH}.	V_{rh} (Å³).
Yb Y_2Se_4	4,12	20,40	4,951	7,21	33°14′	99,62
Yb Ho_2Se_4	4,09	20,33	4,971	7,19	33.06	98,17
Yb Er_2Se_4	4,07	20,37	5,005	7,19	32.54	97,407
Yb Tm_2Se_4	4,06	20,41	5,027	7,19	32.40	97,119
Yb_3Se_4 (3)	4,04	20,42	5,054	7,19	32.37	96,21
Yb Lu_2Se_4	4,03	20,47	5,079	7,18	32.32	95,97

rapports c/a et les paramètres varient linéairement en fonction du rayon des ions des terres rares.

De l'holmium au lutécium, et pour l'yttrium, l'addition des séléniures L_2Se_3 au séléniure YbSe, cubique de type NaCl, conduit à la formation de domaines d'homogénéité relativement vastes. Avec le gadolinium et le terbium, ces domaines conservent dans toute leur étendue le type NaCl. Avec les éléments suivants et avec l'yttrium, on observe l'apparition successive de structures différentes dont chacune se déduit sans discontinuité de la précédente. En parcourant chacun de ces domaines depuis YbSe, on observe successivement une structure type NaCl, une surstructure cubique de paramètre double, puis une déformation rhomboédrique de la structure précédente. Dans tous les cas, excepté celui du dysprosium, les domaines d'homogénéité vont jusqu'aux composés YbL_2Se_4 que nous avons décrits plus haut. Nous ne pouvons affirmer, dans l'état actuel de notre étude, que les domaines d'homogénéité cessent pour ces compositions. Il est vraisemblable qu'ils s'étendent au-delà, ainsi qu'on l'observe dans les systèmes analogues CaSe-L_2Se_3. Mais tandis que les systèmes CaSe-L_2Se_3 sont de véritables systèmes binaires, il n'est pas possible de considérer les systèmes YbSe-L_2Se_3 en dehors des systèmes ternaires Yb-L-Se qui les contiennent, et nous ne pouvons, pour le moment, différencier les lignes L_2Se_3-YbL_2Se_4 des lignes L_3Se_4-YbL_2Se_4, qui sont proches l'une de l'autre, et peuvent présenter *a priori* des phénomènes semblables au voisinage de YbL_2Se_4.

Le tableau III donne les valeurs des paramètres de quelques compositions de la solution solide formée dans le système YbSe-Er_2Se_3. La continuité structurale est illustrée par la variation rectiligne du volume rapporté à une formule contenant deux atomes de sélénium, qui forment les éléments permanents de la structure de la solution solide.

La structure de ces solutions solides sera comprise en même temps que celle du composé rhomboédrique $CaHo_2Se_4$ (4).

Les phénomènes précédents ne sont observés que sur des préparations faites à 1350°C. En réchauffant les produits précédents en ampoule

TABLEAU III.

Variation des paramètres dans la solution solide $YbSe-YbEr_2Se_4$.

Le volume indiqué est celui correspondant à la formule $Yb_{\frac{1-n}{2+n}} Er_{\frac{4n}{2+n}} Se_2$.

Composition $n = \frac{Er}{Yb + Er}$.	Paramètre du réseau cubique a (Å).	Paramètres du réseau rhomboédrique l_{rH} (Å).	α.	Volume (Å³).
0	5,932	–	–	104,35
0,10	5,922	–	–	103,84
0,20	5,893	–	–	102,32
0,28	5,874	–	–	101,33
0,40	–	7,19	33°26′	100,7
0,50	–	7,19	33.08	98,88
0,66	–	7,19	32.54	97,41

scellée à plus basse température, les domaines d'homogénéité dérivés du type NaCl diminuent d'étendue et n'atteignent plus les compositions YbL_2Se_4. Pour celles-ci apparaissent une nouvelle forme cristalline que nous avons identifiée avec celle de Yb_3S_4 ([5]). A 1200°C, ce type est obtenu de l'holmium à l'ytterbium, et avec l'yttrium. Un domaine diphasé s'étend alors entre ces composés et la limite de la solution solide rhomboédrique, ainsi que nous l'avons décrit dans le cas du système Yb-Se ([3]).

Nous ne retrouvons plus ici l'analogie entre Ca et Yb (II) qui s'était affirmée dans les autres cas : en dépit de très nombreux essais, nous n'avons pu mettre en évidence, à ce jour, aucun composé CaL_2Se_4 de type Yb_3S_4 orthorhombique.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Lepeltier.

([2]) S. M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6385; *Revue des Hautes températures et des Réfractaires*, 2, 1965, p. 263.

([3]) M. GUITTARD, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1002.

([4]) C. SOULEAU et P. LARUELLE (à paraître).

([5]) R. CHEVALIER, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Proceedings of the 6th Rare Earth Research Conference*, mai 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des thiohalogénures de molybdène.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rannou** et **Marcel Sergent**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouveaux thiohalogénures et thiobromures de molybdène : $Mo_2S_4Cl_5$, $Mo_2S_5Cl_3$ et $Mo_2S_5Br_3$, MoS_2Cl_2 et MoS_2Br_2 ont été préparés par action du chlorure ou du bromure de soufre, soit sur le trisulfure de molybdène, soit sur le molybdène.

Alors que les oxyhalogénures de molybdène sont actuellement bien connus, les préparations des thiohalogénures de molybdène antérieurement signalés sont délicates et ces composés n'ont été caractérisés que par analyse chimique : $Mo_3S_8Cl_9$ (1), $MoSCl_2$ (2) et $Mo_2S_4Cl_6$ (3).

Notre méthode de préparation de nouveaux thiohalogénures de molybdène consiste dans l'action en tube scellé d'un halogénure de soufre, soit sur le sulfure MoS_3, soit sur le molybdène.

Dans le premier cas, le tube scellé contenant S_2X_2 (X = Cl, Br) liquide est placé verticalement de telle sorte que le sulfure MoS_3, situé dans une nacelle à la partie supérieure, se trouve uniquement dans la vapeur d'halogénure. La nacelle est portée à une température de l'ordre de 400°C; l'halogénure S_2X_2 liquide est à 250°C. La préparation de S_2X_2 doit être faite en absence de trace d'oxygène; le tube à réaction est scellé sous vide partiel.

Dans le deuxième cas, le molybdène pulvérulent est préparé avant emploi par réduction de MoO_3 par l'hydrogène à 750°C. Il est en contact avec l'halogénure S_2X_2 liquide dans un tube scellé placé horizontalement.

Les produits obtenus sont attaqués, pour analyse, par fusion alcaline oxydante en tube scellé; le molybdène est dosé par la 8-hydroxyquinoléine, le soufre par le nitrate de baryum, puis l'halogène par le nitrate d'argent, après acidification par l'acide nitrique, en évitant de porter à ébullition (4).

1° *A partir de* MoS_3. — Dans ce cas, les réactions sont complètes au bout de 24 h. Nous avons isolé, entre 350 et 400°C, $Mo_2S_4Cl_5$ brun et, entre 420 et 480°C, $Mo_2S_5X_3$ (X = Cl, Br) rouge.

Les résultats de l'analyse chimique sont les suivants, le chiffre entre parenthèses indiquant le pourcentage théorique :

$Mo_2S_4Cl_5$........	Mo : 38,49 (38,57)	S : 25,81 (25,78)	Cl : 35,61 (35,65)
$Mo_2S_5Cl_3$........	Mo : 41,65 (41,84)	S : 34,98 (34,96)	Cl : 23,11 (23,20)
$Mo_2S_5Br_3$........	Mo : 32,41 (32,47)	S : 27,20 (27,25)	Br : 40,20 (40,28)

Ces composés ont été caractérisés par leurs spectres de diffraction X qui sont originaux (tableau I).

TABLEAU I

$Mo_2S_4Cl_5$.		$Mo_2S_5Cl_3$.		$Mo_2S_5Br_3$.	
d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
11,39	TF	7,86	tf	8,11	tf
7,37	tf	6,67	TF	7,31	tf
6,00	TF	5,90	TF	6,80	TF
5,24	m	5,27	m	6,04	TF
4,66	m	4,20	tf	5,41	tf
3,46	m	3,94	tf	4,88	m
3,00	tf	3,62	m	4,61	tf
2,87	tf	3,41	m	4,28	tf
2,70	m	3,02	m	3,99	m
2,61	tf	2,83	tf	3,74	m
2,54	tf	2,76	F	3,44	m
2,49	tf	2,56	F	3,15	tf
2,44	tf	2,44	tf	3,03	F
2,29	tf	2,35	tf	2,80	m
2,11	tf	2,26	F	2,63	F
2,07	m	2,20	m	2,42	tf
2,00	m	2,15	m	2,29	F
		2,06	m	2,10	m
		2,01	m	2,03	m
		1,963	F	1,998	m
		1,930	F		
		1,855	F		
		1,794	F		
		1,686	F		
		1,614	F		

Ces composés sont stables à l'air. Leur thermogravimétrie sous azote montre qu'ils se dégradent, au-delà de 370°C, en donnant du disulfure de molybdène MoS_2. Ils conduisent à MoO_3 par traitement sous oxygène, dès 250°C.

2° *A partir du molybdène.* — Les composés MoS_2Cl_2 et MoS_2Br_2 sont obtenus par réaction totale entre le molybdène et l'halogénure de soufre, dans les proportions $Mo/S_2X_2 = 1$, entre 500 et 520°C, pendant 2 jours pour le premier et 3 jours pour le second. Ces nouveaux composés sont bruns; leur préparation est favorisée par la présence d'halogène en léger excès. A des températures inférieures, vers 450°C, et avec un excès de S_2X_2, on obtient les thiohalogénures $Mo_2S_5X_3$ signalés ci-dessus.

Les résultats analytiques sont les suivants :

MoS_2Cl_2	Mo : 41,47 (41,54)	S : 27,76 (27,76)	Cl : 30,65 (30,70)
MoS_2Br_2	Mo : 29,92 (29,99)	S : 20,08 (20,05)	Br : 49,89 (49,96)

Les deux composés sont isotypes, avec une maille plus grande pour le thiobromure, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

MoS_2Cl_2.		MoS_2Br_2.	
d (Å).	I.	*d* (Å).	I.
5,79	F	5,98	F
2,88	tf	2,98	tf
2,57	F	2,66	F
2,05	F	2,11	F
1,672	m	1,726	m
1,607	f	1,656	f
1,450	m	1,498	m
1,408	tf	1,449	tf
1,302	tf	1,329	tf
1,160	tf	1,190	tf
1,101	tf	1,123	tf
1,075	tf	1,111	tf
1,025	tf	1,054	tf

Ces deux thiohalogénures s'hydrolysent lentement à l'air. Leur décomposition thermique sous azote conduit, vers 550°C, à la formation de MoS_2 et d'halogène.

Il ne nous a pas été possible de déterminer le degré d'oxydation du molybdène dans ces composés qui sont tous diamagnétiques. Il existe une grande analogie entre nos composés et les thiohalogénures de niobium NbS_2X_2 ($X = Cl, Br, I$) que Schäfer et Beckmann [(5), (6), (7)] ont récemment préparés et dont ils ont déterminé la structure; celle-ci est caractérisée par des groupes $Nb_2(S_2)_2$ liés les uns aux autres par des atomes d'halogène. Le niobium y possède le degré d'oxydation 4 et ils sont également diamagnétiques. Nous pensons donc que certains des thiohalogénures de molybdène que nous avons isolés possèdent des groupes (S_2) et sont des composés du molybdène (IV); leur formule peut s'écrire :



$$Mo_4(S_2)_5X_6 \quad \text{et} \quad Mo_2(S_2)_2X_4 \qquad (X = Cl, Br).$$

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) E. F. SMITH et V. OBERHOLTZER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 5, 1894, p. 68.
(2) J. A. GLUKOV, *Izv. An. Tadz. S. S. S. R. Ord. Eslevtv. Nauk*, 24, 1957, p. 21.
(3) FORTUNATOV et TIMOSHCHENKO, *Ukr. Khim. Zh.*, 31, n° 10, 1965, p. 1078.
(4) G. ŒCHSEL, *Thèse*, Strasbourg, 1938.
(5) W. BECKMANN, *Teil der Dissertation*, *Münster*, 1964.
(6) V. H. SCHÄFER et W. BECKMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 347, 1966, p. 225.
(7) V. H. SCHNERING et W. BECKMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 347, 1966, p. 231.

(Laboratoire de Chimie minérale B,
avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de mouvements protoniques dans une vermiculite sous l'influence de cations monovalents à très faible énergie d'hydratation.* Note (*) de MM. **Louis André** et **Jean Lacroix**, présentée par M. Jean Wyart.

L'action d'une solution de chlorure de potassium sur la vermiculite étudiée provoque un mouvement de protons qui, libérés de leur état de contrainte cristalline, se comportent comme des ions H^+ libres, en produisant une très nette diminution du pH de la solution.

Les expériences portent sur une vermiculite trioctaédrique typique se présentant à l'état naturel sous forme de plaquettes de plusieurs centimètres de diamètre et d'épaisseur variable ([1]). Les ions Mg^{++} constituent la quasi-totalité des ions métalliques échangeables : 125 milliéquivalents pour 100 g de matériel chauffé à 1000°C. Un échantillon de cette vermiculite subit un broyage modéré et les particules obtenues sont classées par tamisage et lévigation, en lots de granulométrie variable.

Action du chlorure de potassium sur la vermiculite en fonction de la granulométrie. — Pour chaque lot, des échantillons de 500 mg sont agités dans 20 ml d'une solution N de chlorure de potassium. L'enregistrement des variations du pH de ces suspensions en fonction du temps — à 30°C et sous azote pour éliminer l'influence de CO_2 — donne les courbes reproduites dans la figure 1.

Le tableau indique les valeurs du pH atteintes après des temps d'agitation déterminés ainsi que les quantités de Mg^{++}, exprimées en milliéquivalents pour 100 g, passées dans les solutions, à l'équilibre.

	Diamètre équivalent des cristaux.			
	500-200 μ.	100-50 μ.	20-5 μ.	5-0 μ.
Valeur du pH après :				
1 mn	6,3	5,1	4,0	4,85
5 »	5,5	4,8	3,75	4,85
30 »	5,0	4,6	3,7	4,9
Mg^{++} déplacé en méquiv/100 g	65	68	67	80

Les pH des suspensions dans l'eau pure des diverses fractions n'étant jamais inférieurs à 7, l'examen des résultats montre que l'action des ions K^+ sur la vermiculite se traduit, en plus des phénomènes d'échange avec les ions Mg^{++}, par un mouvement de protons qui passent dans la solution. Le fer et l'aluminium ne subissant aucun transfert dans les conditions de l'expérience ([2]), l'acidité développée dans la solution du sel neutre ne peut être attribuée qu'à un échange entre les ions K^+ apportés et les protons présents dans la vermiculite. La concentration en ions H^+ augmente dans les solutions quand la taille des particules diminue; elle

atteint la valeur maximale (pH 3,7) pour la fraction 5-20 μ. Quant au lot le plus fin — fraction de micron à quelques microns — l'acidité, libérée presque instantanément, n'atteint pas les valeurs observées pour le lot 5-20 μ; ce comportement particulier est dû à l'importance de la surface par rapport à la masse et à l'effet tampon du magnésium « labile », qui n'est plus négligeable pour des éléments de petite taille ([3]).

Sur les courbes présentées, on peut considérer deux parties correspondant à deux phases du phénomène :

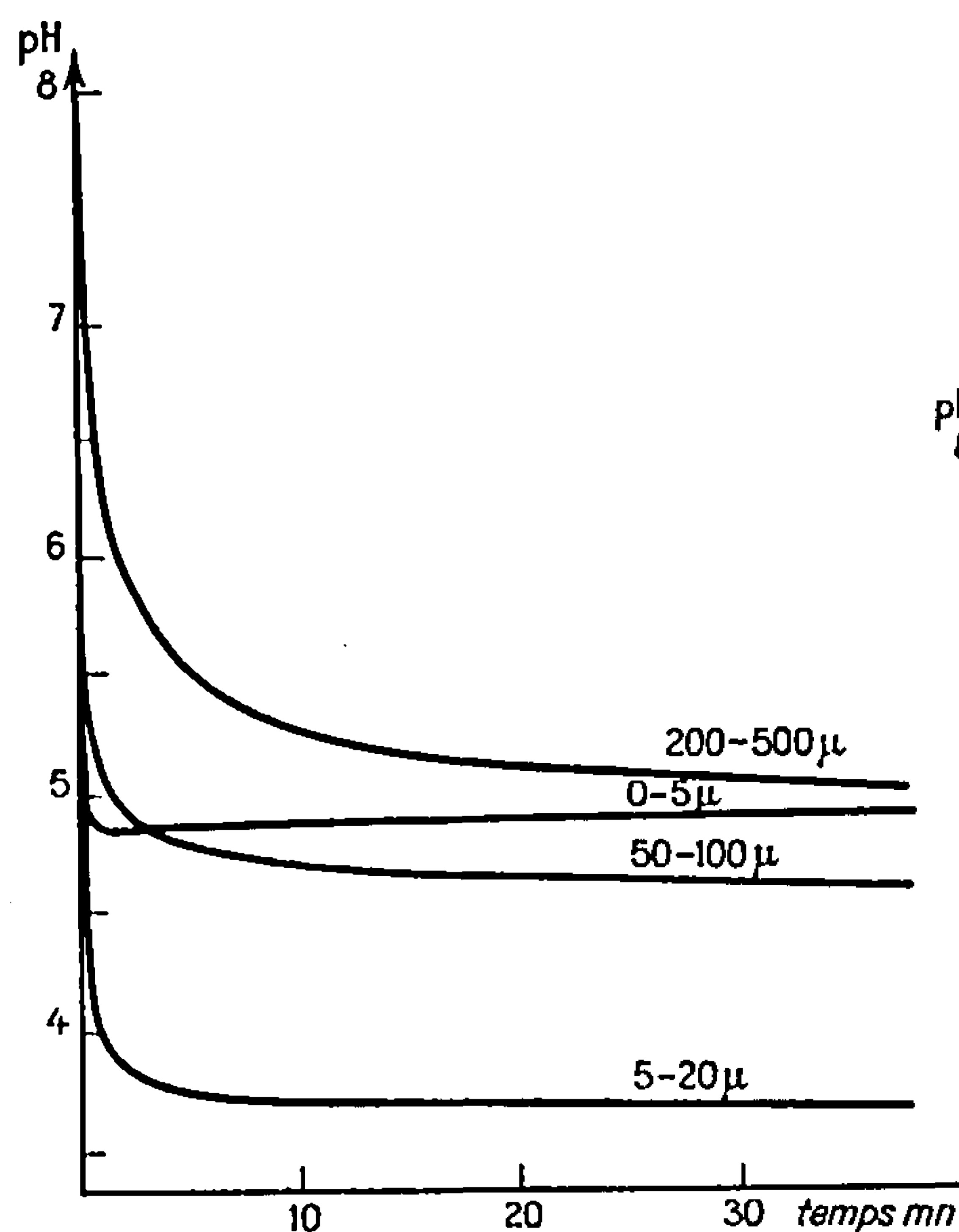


Fig. 1.

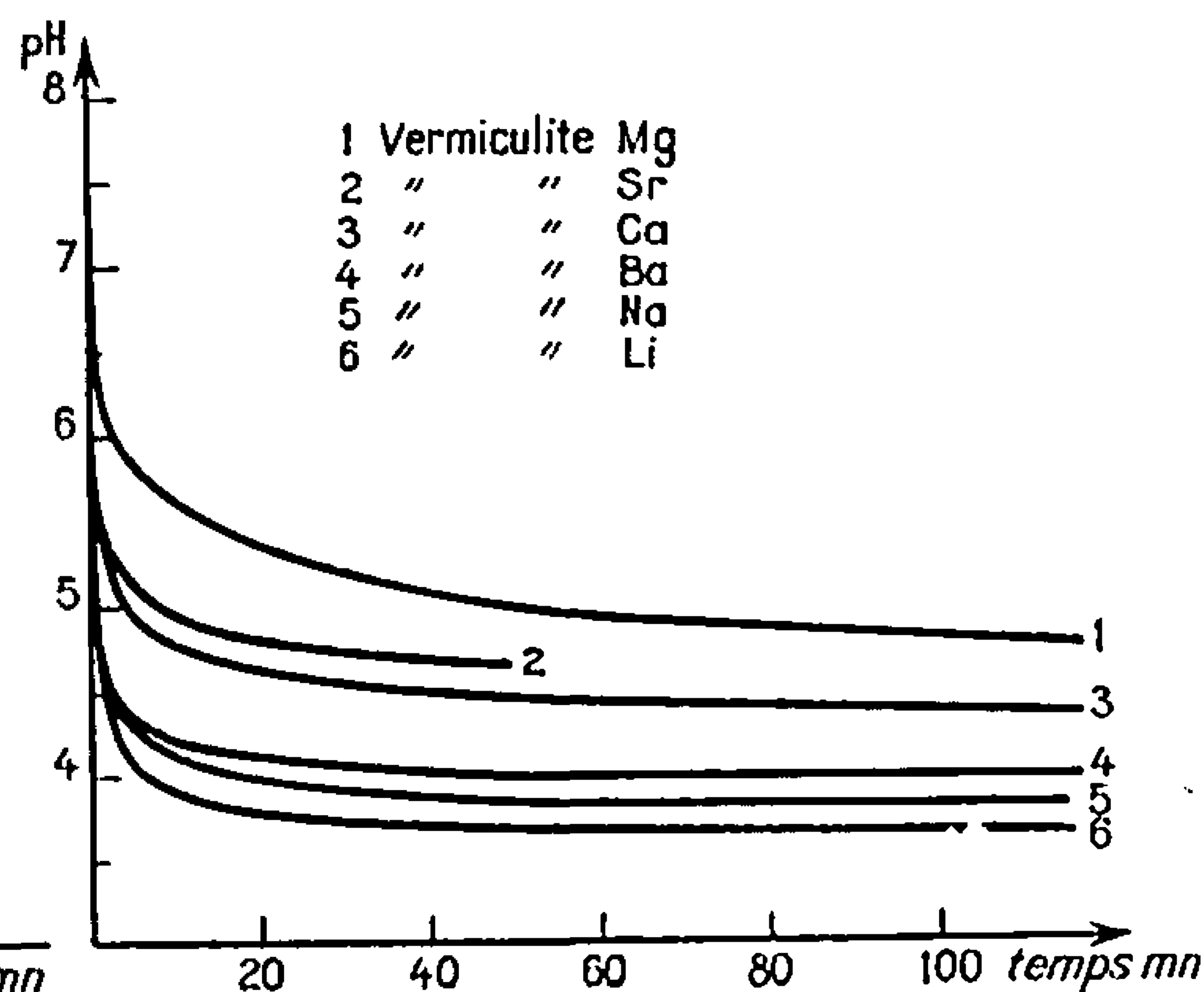


Fig. 2.

a. une libération très rapide de protons au cours de la première minute; la quantité libérée étant d'autant plus grande que les particules sont plus fines. Cette libération des ions H^+ peut donc se faire sur les bords des cristaux, dans une zone où se produisent des variations dans les rapports des forces structurales; l'introduction des ions K^+ non hydratés provoquant le resserrement des feuillets avec expulsion des molécules d'eau;

b. une libération de protons, de plus en plus lente, jusqu'à un stade d'équilibre correspondant à leur diffusion des zones périphériques vers l'extérieur. Cet équilibre, qui demande de 10 mn à plus de 1 h, est d'autant plus long à atteindre que les cristaux sont plus volumineux.

De ces résultats, nous pouvons conclure que lors de la pénétration des ions K^+ entre les feuillets, il se produit une libération de protons limitée à une zone superficielle paraissant avoir une profondeur constante quelle que soit la taille des cristaux.

Ces conclusions sont confirmées par les résultats relatifs au magnésium déplacé; pour tous les lots, le taux de magnésium déplacé par un seul traitement avec KCl, atteint plus de 50 % du magnésium échangeable total. Des analyses appropriées montrent qu'il s'agit exclusivement du magnésium déplaçable de la vermiculite naturelle et non du magnésium provenant des couches octaédriques, mis en position échangeable par l'action d'un acide ([3]). A l'intérieur du cristal le déplacement des protons apparaît donc beaucoup plus difficile que dans la mince couche périphérique, les forces maintenant les atomes dans leurs positions n'étant pas perturbées par l'effet de bord.

L'ensemble des faits observés suggère les hypothèses suivantes :

Dans la vermiculite magnésienne étudiée existent pour les échanges cationiques, deux catégories de sites définis par leur environnement, en particulier par l'arrangement des différents cations (Mg^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}) dans les positions octaédriques. Dans l'une des catégories (sites I), la neutralisation des charges négatives est assurée par les ions Mg^{++} hydratés. Dans l'autre (sites II), la compensation est réalisée par des ensembles H^+ et Mg^{++} associés à des molécules d'eau.

Les cations hydratés, les ions Na^+ par exemple, déplacent les ions Mg^{++} dans les sites I et dans les sites II, les protons restant en place dans ces derniers sites. Les cations non hydratés, comme les ions K^+, déplacent sans difficulté les ions Mg^{++} dans les sites I; dans les sites II, à une certaine distance de la surface du cristal, le déplacement des ensembles définis ci-dessus est très difficile; ce déplacement ne peut se produire facilement qu'en bordure du cristal, dans une zone intéressant les couches d'atomes voisines de la surface.

Influence de la nature du cation échangeable saturant la vermiculite. — Ce phénomène de libération de H^+ par l'action d'une solution de chlorure de potassium sur la vermiculite est encore plus marqué lorsque le magnésium échangeable est remplacé par d'autres cations hydratés comme le montrent les courbes $pH = f(t)$ de la figure 2.

Ces courbes ont été enregistrées dans les conditions suivantes : 1 g de vermiculite (fraction 200-500 μ) dans 20 ml de solution N de KCl; mesure de pH, sous azote, à la température de 18°C. L'ordre selon lequel se classent les vermiculites saturées par divers cations pour donner des pH de plus en plus petits est le suivant : $V_{Mg} > V_{Sr} > V_{Ba} > V_{Na} > V_{Li}$.

Action de divers cations autres que K^+. — Les ions monovalents, à faible énergie d'hydratation, comme Cs^+ ou NH_4^+ fournissent des résultats comparables à ceux obtenus avec K^+, ce qui confirme les idées généralement admises sur l'influence de la charge, du volume et du degré d'hydratation des cations sur les phénomènes d'échange.

Des travaux qui seront publiés ultérieurement confirment les conclusions principales de la présente Note et montrent que les protons des zones

internes, malgré leur grande stabilité, peuvent cependant être atteints — « l'acidité » saturée — par des moyens appropriés. Pour montrer le sens général de ces recherches donnons des indications schématiques sur l'un de ces moyens : La vermiculite naturelle magnésienne V_{Mg} est transformée en vermiculite sodique V_{Na} en déplaçant le magnésium interfoliaire par NaCl, les protons restant en place. Le traitement de V_{Na} par l'ammoniac permet la neutralisation des protons, dans les sites II, suivant la réaction $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$; d'autre part, les ions Na^+ hydratés sont remplacés par des ions NH_4^+, ce qui équivaut à un véritable déplacement de la soude base forte par l'ammoniac base faible. Dans des conditions déterminées, il est ainsi possible d'aboutir à une vermiculite d'ammonium ne renfermant pas de protons. Ces transformations, suivies par des examens aux rayons X, aboutissent à un resserrement des feuillets et à leur fermeture presque complète, la phyllite obtenue acquérant les propriétés d'un mica. Les ions NH_4^+ sont très difficilement déplaçables; certains sont si solidement bloqués dans les cavités résultant de l'arrangement des atomes d'oxygène formant la base des couches tétraédriques, qu'ils ne peuvent être atteints que par la destruction complète du réseau, au moyen d'acide fluorhydrique par exemple.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par A. C. Newman et G. Brown ([4]), relatifs à l'hydratation des micas trioctaédriques et à leur transformation en vermiculites, problème en quelque sorte inverse de celui dont nous venons de présenter quelques aspects.

(*) Séance du 4 septembre 1967.

([1]) P. Monchoux (*Thèse 3e cycle*, Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 96, fasc. 3 et 4, 1961.
([2]) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1167.
([3]) J. Girod et J. Lacroix, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3604.
([4]) A. C. Newman et G. Brown, *Clay Minerals*, 6, n° 4, 1966, p. 297.

(*Laboratoire de Chimie du Sol,*
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, avenue de Muret, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire métaphosphate de potassium-métaphosphate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, MM. **Jean-Claude Guitel**, **André Durif** et Mme **Claude Martin**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du système $(PO_3)_2Cu$-PO_3K montre l'existence d'un seul composé défini : $(PO_3)_4CuK_2$. Ce composé est monoclinique avec une maille : $a = 10,94$; $b = 12,25$; $c = 7,90$ Å; $\beta = 100° 29'$, et quatre unités moléculaires par maille. Il s'agit d'un métaphosphate en chaînes infinies : $(PO_3)_\infty$.

Technique expérimentale. — Nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle en montée de température. Les échantillons étaient des mélanges finement broyés de métaphosphate de cuivre et de métaphosphate de potassium, calcinés durant 3 jours à des températures de l'ordre de 550°C. Durant cette calcination les mélanges étaient fréquemment homogénéisés.

Résultats. — Le diagramme d'équilibre obtenu montre l'existence d'un seul composé défini à fusion congruente : $(PO_3)_4CuK_2$. L'analyse chromatographique montre qu'il s'agit d'un métaphosphate en chaînes infinies : $(PO_3)_\infty$.

Le tableau I rassemble les principales caractéristiques de ce diagramme d'équilibre dont la représentation graphique est donnée dans la figure, explicitée par le tableau II.

Tableau I.

Concentrations moléculaires.	Températures de fusion (°C).	
100 % PO_3K	804	Métaphosphate de potassium
83 » PO_3K	620	Eutectique E_1
66 » PO_3K	660	$(PO_3)_4CuK_2$
49 » PO_3K	644	Eutectique E_2

Tableau II.

I	Liquide	V	Liquide + $(PO_3)_2Cu$
II	» + PO_3K	VI	PO_3K + $(PO_3)_4CuK_2$
III	» + $(PO_3)_4CuK_2$	VII	$(PO_3)_2Cu$ + $(PO_3)_4CuK_2$
IV	» + $(PO_3)_4CuK_2$		

Les diagrammes d'équilibre actuellement connus dans les systèmes du type PO_3K-$(PO_3)_2M^{II}$ pour M^{II} = Co, Mg, Ca font tous apparaître des composés du type $(PO_3)_3M^{II}K$ à côté de composés du type $(PO_3)_4M^{II}K_2$, à l'exception du calcium où seul le composé $(PO_3)_3CaK$ existe [(1), (2)].

TABLEAU III.

Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $(PO_3)_4CuK_2$.

h, k, l	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	$I_{obs.}$
1 1 0.....	8,09	8,08	77
0 0 1.....	–	7,77	–
0 2 0.....	6,13	6,12	15
1 1 $\bar{1}$.....	–	6,03	–
2 0 0.....	–	5,38	–
1 1 1.....	5,26	5,25	20
2 0 $\bar{1}$.....	–	4,86	–
0 2 1.....	–	4,81	–
2 0 1.....	–	4,09	–
2 2 0.....	4,04	4,04	3
0 0 2.....	3,89	3,89	6
1 3 0.....	–	3,82	–
2 2 $\bar{1}$.....	3,81	3,80	86
1 1 $\bar{2}$.....	3,70	3,70	83
1 3 $\bar{1}$.....	3,52	3,52	8
2 0 $\bar{2}$.....	3,47	3,46	23
3 1 0.....	3,44	3,44	21
2 2 1.....	3,40	3,40	5
3 1 $\bar{1}$.....	3,37	3,37	46
1 3 1.....	3,34	3,34	65
1 1 2.....	3,33	3,33	52
0 2 2.....	3,28	3,28	3
0 4 0.....	3,06	3,06	79
2 2 $\bar{2}$.....	3,01	3,01	20
3 1 1.....	2,96	2,96	5
2 0 2.....	2,91	2,91	68
0 4 1.....	2,85	2,85	21
3 1 $\bar{2}$.....	2,83	2,83	29
1 3 $\bar{2}$.....	2,82	2,82	63
4 0 $\bar{1}$.....	2,69	2,69	}
3 3 0.....	2,69	2,69	} 100
4 0 0.....	2,69	2,69	}
2 4 0.....	2,66	2,66	} 26
3 3 $\bar{1}$.....	2,66	2,66	}
1 3 2.....	–	2,64	–
2 2 2.....	2,63	2,63	6
0 0 3.....	2,59	2,59	} 15
2 4 $\bar{1}$.....	2,59	2,59	}
1 1 $\bar{3}$.....	2,57	2,57	9
2 0 $\bar{3}$.....	–	2,52	–
4 2 $\bar{1}$.....	2,47	2,47	8
4 2 0.....	2,46	2,46	6
2 4 1.....	–	2,45	–
3 3 1.....	2,44	2,44	8
4 0 $\bar{2}$.....	2,42	2,42	19
4 0 1.....	–	2,41	–
0 4 2.....	2,40	2,40	3
1 5 0.....	–	2,39	–
0 2 3.....	2 38	2,38	8
3 1 2.....	2,38	2,38	19
1 1 3.....	2,37	2,37	} 26
3 3 $\bar{2}$.....	2,37	2,37	}
2 2 $\bar{3}$.....	2,33	2,33	3
1 5 $\bar{1}$.....	2,31	2,31	11
2 4 $\bar{2}$.....	–	2,29	–
3 1 $\bar{3}$.....	–	2,26	–
1 5 1.....	–	2,25	–
4 2 $\bar{2}$.....	2,26	2,26	14
4 2 1.....	2,24	2,24	1
1 3 $\bar{3}$.....	2,21	2,21	3
2 0 3.....	–	2,18	–
5 1 $\bar{1}$.....	–	2,14	–
5 1 0.....	2,12	2,12	1

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur chambre de Weissenberg pour $(PO_3)_4CuK_2$ montrent que ce composé est monoclinique avec une maille :

$$a = 10,94 ; \quad b = 12,25 ; \quad c = 7,90 \text{ Å} ; \quad \beta = 100^\circ 29'.$$

Les extinctions observées :

h, k, l	avec	$h + k = 2n$,		
h, 0, 0	»	$h = 2n$,		
0, k, 0	»	$k = 2n$,		
h, 0, l	»	$h = 2n$	et	$l = 2n$

conduisent à deux groupes d'espace possibles : C*c* ou C2/*c*. Il y a quatre unités $(PO_3)_4CuK_2$ par maille et la densité calculée est $D_x = 2,86$ g/ml.

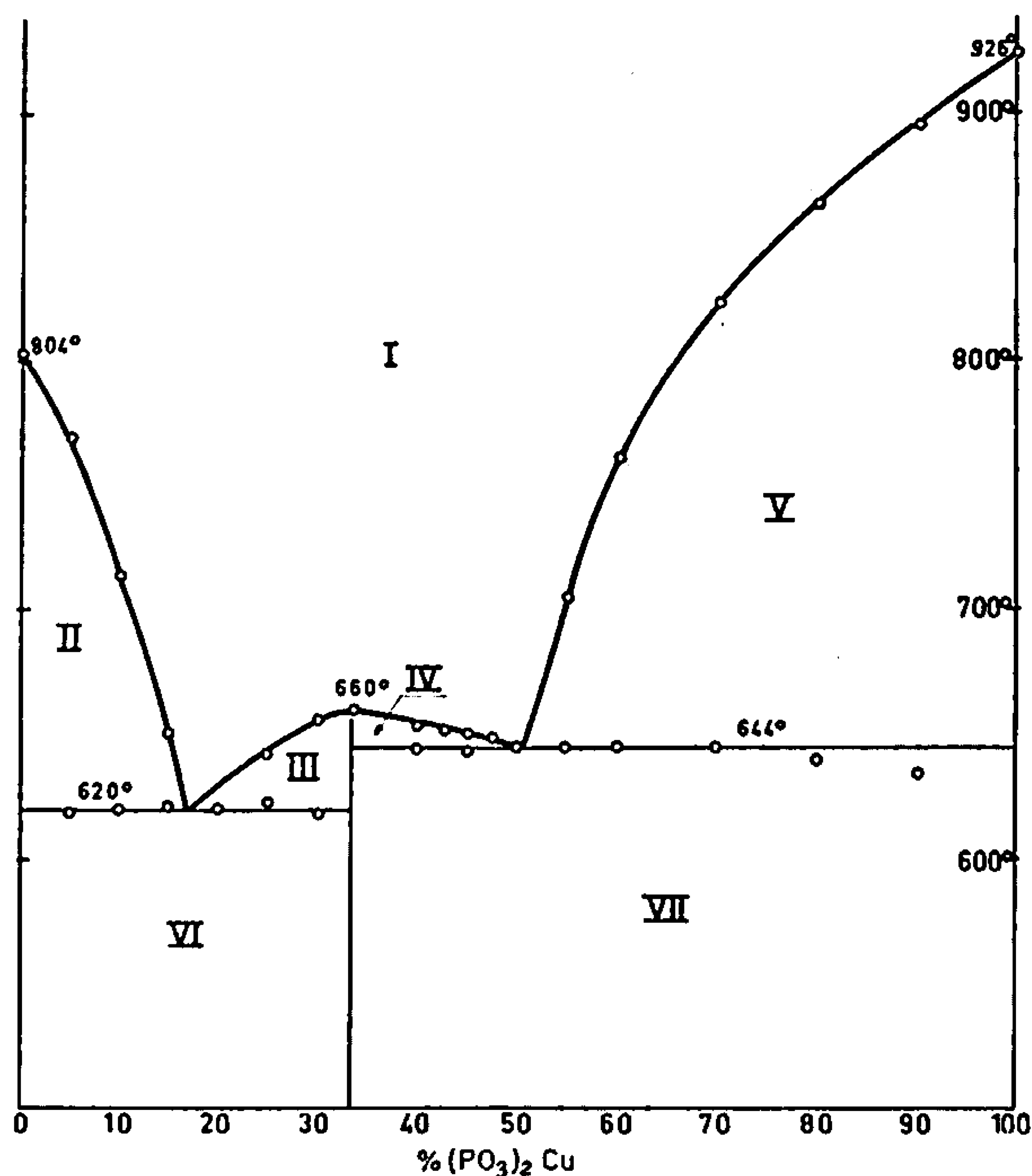


Diagramme binaire $(PO_3)_2Cu$—PO_3K.

Le tableau III donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à la longueur d'onde du cobalt à l'aide d'une chambre de Guinier. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu obtenues à partir d'un diffractogramme effectué à la longueur d'onde du cuivre sur Philips Norelco.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) R. Andrieu et R. Diament, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4708.

(2) B. Thonnerieux, A. Durif, C. Martin et D. Tranqui, *Étude du système* $(PO_3)_2Co$-PO_3K (résultats non encore publiés).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C. N. R. S.*, B. P. n° 319, *rue des Martyrs, Grenoble, Isère*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des mono-méthyl-thiazoles vis-à-vis des radicaux libres phényle. Milieu réactionnel non acide* (1). Note (*) de M. **Gaston Vernin**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité des mono-méthyl-thiazoles a été étudiée par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. On détermine d'abord les différents pourcentages en isomères obtenus, et seuls, des phényl-thiazoles sont détectés, les groupements méthyle n'étant jamais l'objet de la substitution. En un deuxième temps, la réactivité totale de ces composés est établie à l'aide des réactions de compétition avec le nitrobenzène. On met ainsi en évidence la forte augmentation de réactivité introduite sur une position par un groupement méthyle adjacent.

A la suite de travaux préliminaires concernant la réactivité radicalaire du cycle thiazolique vis-à-vis des radicaux phényle [(2), (3), (4)] nous avons entrepris l'étude de la réactivité radicalaire des méthyl-2, 4 et 5-thiazoles. La source de radicaux utilisée est le peroxyde de benzoyle, la température de réaction est de 110°.

1. Résultats expérimentaux. — Les mono-méthyl-thiazoles conduisent par phénylation à l'obtention de deux isomères. Nous n'avons pas mis en évidence au cours de la phénylation, la formation de benzyl-2 ou 5 thiazoles dans le milieu réactionnel.

(*a*) *Pourcentage en isomères.*

Hétérocycles phénylés.	Positions.	Pourcentage en isomères.
Méthyl-2 thiazole	4	30
	5	70
Méthyl-4 thiazole	2	43
	5	57
Méthyl-5 thiazole	2	80
	4	20

(*b*) *Réactivité.*

Hétérocyles.	Réactivité totale par rapport au benzène.	Positions.	Réactivité d'une position par rapport à une position du benzène.
Méthyl-2	0,57	4	1,02
		5	2,4
Méthyl-4	1,2	2	3,1
		5	4,1
Méthyl-5	0,8	2	3,84
		4	0,8

2. Discussion. — Si nous comparons les résultats obtenus, au calcul des énergies de localisation radicalaire effectuées par la méthode L. C. A. O. (5), on constate que les réactivités expérimentales sont correctement décrites si l'on utilise pour valeur de β 3 à 4 kcal, au lieu des 17 kcal généralement utilisées pour la pyridine (6) et d'autres hétérocycles azotés (7).

On met ainsi en évidence, en comparant les réactivités mesurées à celles du thiazole soit (4) (position 2 : 2,14; position 4 : 0,52; position 5 : 1,9) que la réactivité de la position 2 est accrue bien que ce sommet ne soit pas adjacent à un groupement méthyle. Dans le cas d'un sommet adjacent à un groupement méthyle, l'accroissement de réactivité maximale est enregistré pour la position 5, ce qui souligne le comportement anormal de la position 4. On peut aussi, en considérant les résultats obtenus pour le thiazole, déterminer le facteur d'accroissement de réactivité, apporté par chaque groupement méthyle soit :

Hétérocyles.	Positions.	Facteur d'accroissement.
Méthyl-2 thiazole	5	1,26
	4	2
Methyl-4 thiazole	2	1,44
	5	2,15
Méthyl-5 thiazole	2	1,77
	4	1,54

On peut alors, à l'aide de ces facteurs, déterminer la réactivité approximative des diméthyl-thiazoles, et la comparer aux résultats déjà obtenus dans ce domaine (1) :

		Réactivité	
Diméthyl-thiazoles.	Positions.	calculée.	expérimentale.
2,4	5	5,16	7,8
2,5	4	1,58	2,7
4,5	2	5,48	4,5

On constate ainsi que l'accord est seulement qualitatif, et qu'il n'est pas possible de déterminer une règle générale quant à l'additivité des variations d'énergie d'activation introduites par une polysubstitution du cycle.

3. Analyses. — On a déterminé les différents produits réactionnels par analyse chromatographique en phase gazeuse en utilisant des échantillons témoins. L'appareil utilisé est un « Aérograph Hi Fy » modèle 600 C à ionisation de flamme. Sur une colonne de 2 m de long imprégnée à 10 % de silicone « SE 30 » sur du « chromosorh W » 60/80 meshs, avec un débit d'azote R de 20 ml/mn, avec un débit d'hydrogène de 25 ml/mn, une pression d'entrée de 1,5 kg/cm^2 et une température de colonne de 220°, on obtient les volumes de rétention relatifs au thiazole suivants :

méthyl-2 phényl-4 thiazole	2,4	méthyl-2 phényl-5 thiazole	2,6
méthyl-4 phényl-2 thiazole	2,5	méthyl-4 phényl-5 thiazole	2,8
méthyl-5 phényl-2 thiazole	3,2	méthyl-5 phényl-4 thiazole	3,5
nitro-2 biphényle	5	nitro-3 biphényle	8,5
nitro-4 biphényle	9,5		

L'utilisation de la chromatographie en couche mince nous a permis de confirmer qualitativement les résultats précédents, et de mettre en évidence dans le cas du méthyl-2 thiazole une faible concentration en

dithiazolyles (ces produits ont en ultraviolets une belle fluorescence verte) ce qui est normal puisque ceux-ci sont en majeure partie formée du dithiazolyle-2.2'.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) Avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

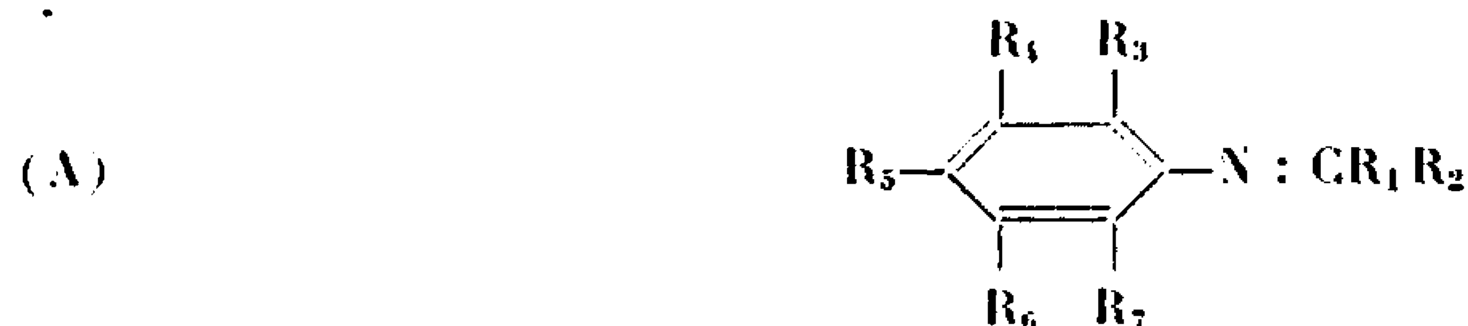
(2) H.-J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1243.
(3) G. Vernin, H.-J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1310.
(4) H.-J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, 23, 1967, p. 2223.
(5) J. Vitry-Raymond, *Thèse Sciences*, Marseille, 1963.
(6) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1, 1956, p. 273.
(7) H.-J. M. Dou et B. M. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3820.

(Laboratoire de Chimie organique I,
Faculté des Sciences de Marseille, Section Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 aniles.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La triméthylation-2.4.6 des aniles se traduit dans le cas de l'anile de la cyclohexanone et des composés spectralement apparentés par un effet spectral négligeable et dans le cas des aniles des composés carbonylés aromatiques par un effet batho- et hypo-chrome sur la bande A et par un effet hypso- et hyper-chrome sur la bande B sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aniles des composés carbonylés [1] j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des alkyl-, halogéno- et aryl- aniles du type (A).

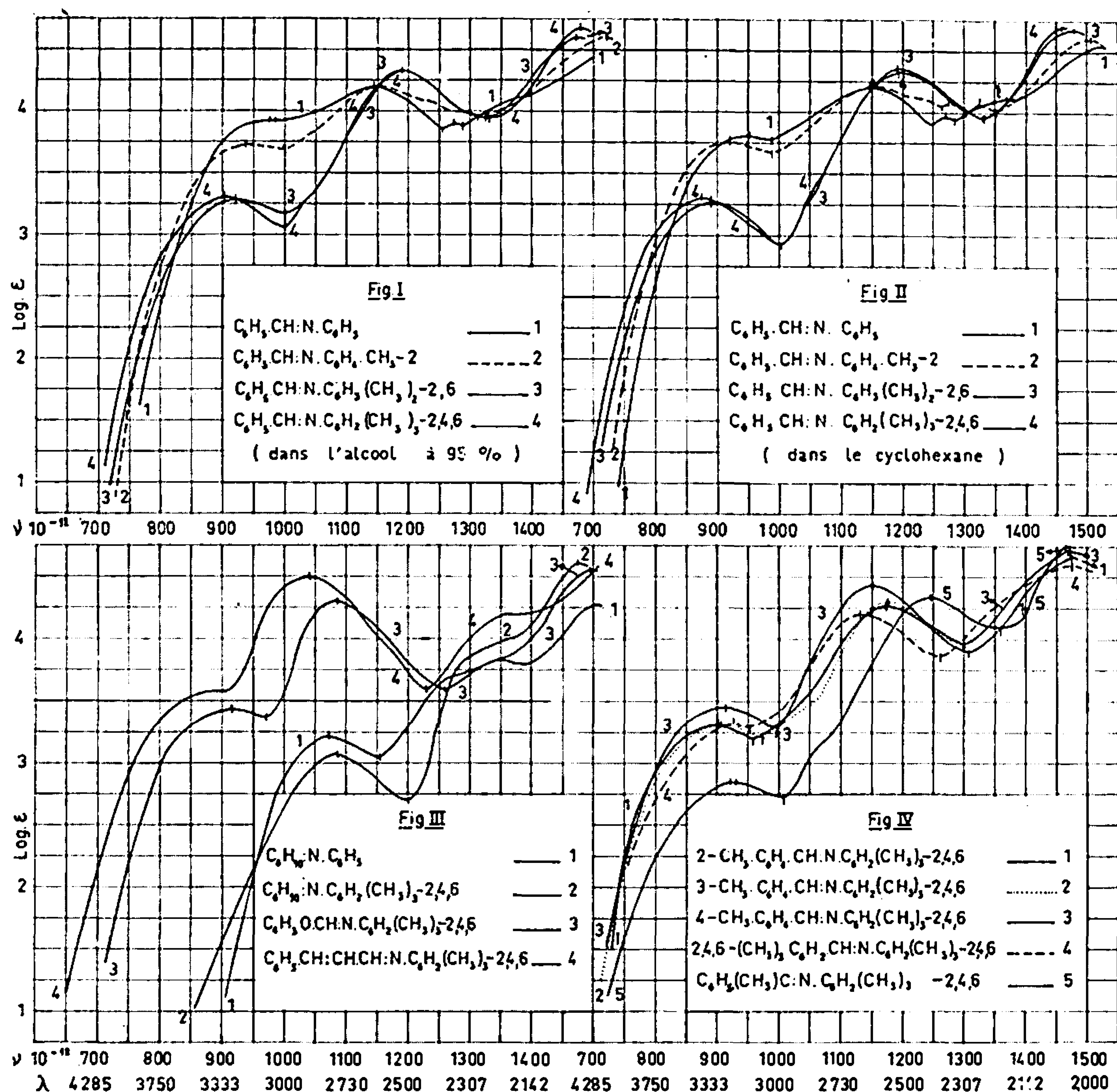
(A) 

[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 = H, alkyle, aryle, halogène ou groupements spectralement apparentés (hétérocycles, etc.)].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [2] des *triméthyl*-2.4.6 *aniles* de : *cyclohexanone* ($É_{23}$ 178°), *furfuraldéhyde* ($É_{26}$ 183°) *cinnamaldéhyde* ($É_{22}$ 235°; F 68°), *acétophénone* ($É_{26}$ 205°), *benzaldéhyde* [3] ($É_{25}$ 202°; F 46°) et ses dérivés : *méthyl*-2- ($É_{25}$ 212°; F 78°), *méthyl*-3- ($É_{26}$ 215°; F 58°); *méthyl*-4- ($É_{26}$ 219°; F 53°), *triméthyl*-2.4.6- ($É_{25}$ 232°; F 60°), *chloro*-2- ($É_{25}$ 218°), *chloro*-3- ($É_{25}$ 224°; F 85°), *chloro*-4- ($É_{25}$ 225°; F 39°), *dichloro*-2.6 (F 84°), *hydroxy*-2- ($É_{24}$ 210°; F 44°), *hydroxy*-4- (F 205°; aig. dans l'alc.), *méthoxy*-2- ($É_{26}$ 230°; F 65°), *méthoxy*-3- ($É_{24}$ 228°), *méthoxy*-4- ($É_{24}$ 230°), *nitro*-2- (F 80°; aig. jaunes dans l'alc.), *nitro*-3- (F 74°; après resolidification il fond à 89°; aig. jaunâtres dans l'alc.) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* (F 141°; aig. rouge orangé dans l'alc.) ainsi que l'absorption des *anile* [4], *méthyl*-2 *anile* [4] ($É_{25}$ 185°) et *diméthyl*-2.6 *anile* [4] ($É_{23}$ 186°) du *benzaldéhyde*.

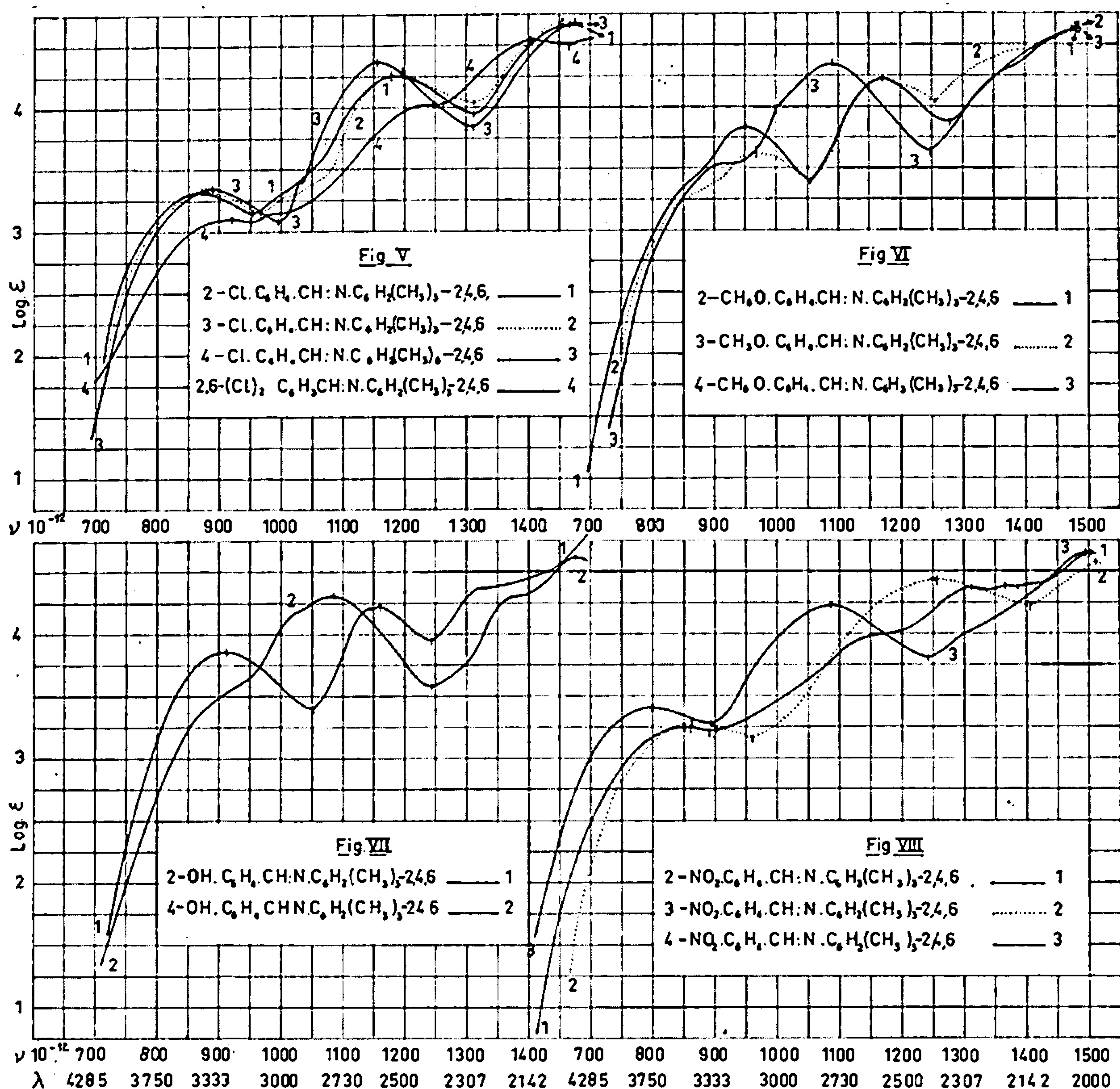
Les aniles et alkylaniles étudiées ont été obtenues suivant les méthodes classiques de la préparation des dérivés azotés des composés carbonylés et, entre autres, par réaction à chaud ou à froid des quantités équimoléculaires de la base et du composé carbonylé (Rdt quantitatif).

L'étude comparative des absorptions des solutions alcooliques des aniles [4], des méthyl-2-, diméthyl-2.6- et triméthyl-2.4.6-aniles (*fig.* I, III, IV, V, VI, VII, VIII) montre que le passage des aniles aux alkylaniles correspondantes ne modifie pas leurs principales relations spectrales qualitatives [5]. Il est sans influence sensible dans le cas des aniles des composés carbonylés aliphatiques et se traduit dans le cas des aniles des



composés carbonylés aromatiques et apparentés par un effet batho- et hypo-chrome sur la bande A (800-1050), par un effet hypso- et hyper-chrome sur la bande B (1050-1250) (*antitropie hétérotélique* des bandes A et B) et par un effet bathochrome sur la bande C (au-delà de 1400). Les effets spectraux de la diméthylation-2.6 et de la triméthylation-2.4.6 des aniles sont, comme il était à prévoir, presque identiques et *bien plus importants* que l'effet de leur méthylation-2. Ceci est en accord avec les relations entre les effets d'anticonjugaison des mono- et di-substitutions. Voici à titre indicatif les limites de quelques modifications spectrales qui accompagnent la triméthylation-2.4.6 des aniles étudiées : $(50 \leq -\Delta\nu \leq 100)$ et $(0,42 \leq -\Delta \log \varepsilon \leq 0,67)$ pour la bande A, $(0 \leq \Delta\nu \leq 60)$ et $(0,02 \leq \Delta \log \varepsilon \leq 0,18)$ pour la bande B et $(2 \leq -\Delta\nu \leq 25)$ pour la bande C. Il est à noter que les intensités des bandes A de l'anile de la cyclohexanone et de la triméthyl-2.4.6 anile du benzaldéhyde sont voisines.

Le passage des solutions alcooliques des aniles et des alkylaniles à leurs solutions cyclohexaniques (*fig.* I, II et recherches inédites) se traduit,



en général, par un effet bathochrome sur leurs bandes A et C, par un effet hypsochrome sur leurs bandes B (antitropie hétérotélique des bandes A et B) et, très souvent, par un effet de structure sur ces bandes. Il est à noter que l'antitropie hétérotélique des bandes A et B de l'anile du benzaldéhyde qui accompagne ses modifications chimiques (méthylation du C_6H_5N, etc.) et physicochimiques (changement du solvant, etc.) est, souvent, concomitante de l'affaiblissement des ($C_6H_5|N : CH.C_6H_5$) ou ($C_6H_5N : CH|C_6H_5$) dans les mêmes conditions. Ceci est en accord avec ce qu'on observe, très souvent, pour les benzènes disubstitués où l'un au moins des deux substituants est auxochrome ou chromophore.

Les changements spectraux qui accompagnent le passage des composés carbonylés ([6]) à leurs aniles et alkylaniles sont, comme il était à pressentir, analogues mais plus importants que ceux produits par la N-phénylation et la N-alkylphénylation des imines des composés carbonylés (recherches inédites). Ainsi le passage des composés carbonylés à leurs aniles et alkylaniles ne modifie pas, en général, leurs principales relations spectrales

qualitatives mais se traduit par un effet batho- et, souvent, hyper-chrome sur la bande « benzénique » la plus intense B et par l'apparition vers les faibles fréquences d'une bande A (« azométhinique ») qui masque leur bande correspondante A. Ces modifications spectrales sont, comme il était à prévoir, minimales pour le passage des composés carbonylés à leurs triméthyl-2.4.6 (ou diméthyl-2.6) aniles. Il est possible de discerner dans les spectres de ces aniles quelques caractères du spectre des composés carbonylés, surtout du benzaldéhyde et des composés spectralement apparentés et du spectre de la triméthyl-2.4.6 (ou diméthyl-2.6) aniline.

Il est à noter que les relations spectrochimiques précédentes ne semblent pas être en désaccord avec une quasi-homologie spectrale de l'aniline et du benzaldéhyde en tenant compte, entre autres, des structures azométhiniques tautomères pour l'aniline (phénamine) et des structures énoliques pour le benzaldéhyde.

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1948, p. 975; 1949, p. 134 et 761; 1950, p. 158 et 690; 1951, p. 965; 1959, p. 480; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1887; 249, 1959, p. 1005 et recherches inédites.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et dans le cyclohexane et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000, N/3 000 et N/30 000. Les mesures d'absorption de ces solutions effectuées 3-5 jours après leur première mesure, surtout celles des solutions cyclohexaniques, ne changent pas pratiquement à l'intensité près. Dans la présente Note ne sont données que les courbes des solutions alcooliques, sauf indication du contraire.

(3) Les substance liquides et solides [cristallisées dans l'éther + éther de pétrole (ou cyclohexane)] sont, en général, presque incolores (jaunâtres), sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(4) Produit décrit dans le *Beilstein's Hand. d. organ. Chemie.*

(5) Excepté, évidemment, quelques cas de changement du chromophore principal par suite des substitutions à effet de conjugaison et d'anticonjugaison très forts.

(6) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 821 et 865 et recherches inédites.

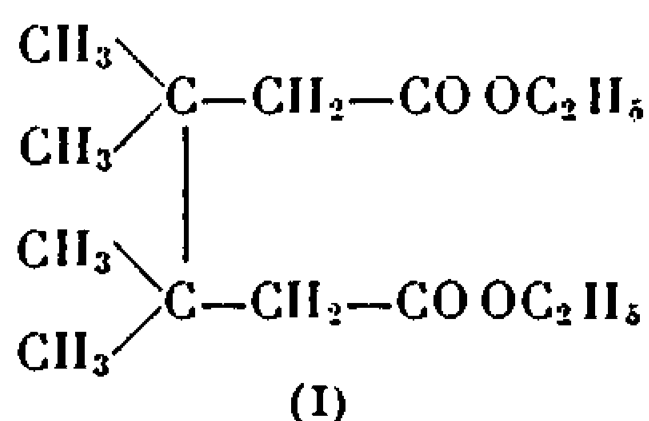
(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrolytiques d'esters et de nitriles α, β-insaturés soit seuls, soit en mélange.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Mohamed Larbi Bouguerra**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrolytique, en solution relativement concentrée, de divers esters α,β-insaturés et de nitriles a permis d'isoler les dimères correspondants dont la structure est établie par des moyens physicochimiques, particulièrement la R.M.N. La réduction des mélanges a donné des composés bifonctionnels.

Dans le cadre de notre étude de la réduction des composés α, β-insaturés ([1]), nous avons été amenés à étudier la réduction électrolytique de divers esters, cétones et nitriles α, β-insaturés soit seuls soit en mélange, quelques résultats ayant été déjà donnés [([2]), ([3])].

a. La réduction électrolytique à un potentiel de — 2,10 à — 2,20 V du ββ-diméthylacrylate d'éthyle en milieu diméthylformamide et *p*-toluène-sulfonate de tétraéthylammonium aqueux sur cathode de mercure a permis d'isoler le tétraméthyl-ββ, β'β' adipate d'éthyle I.



(I)

$É_{12}$ 128-130°; n_D^{23} 1,4217.

Analyse : $C_{14}H_{26}O_4$, calculé %, C 65,08; H 10,14; trouvé %, C 64,92; H 10,02.

La structure I est confirmée par le spectre de R. M. N. pris dans CCl_4 sur un appareil « Varian A-60 » avec le T. M. S. comme référence interne.

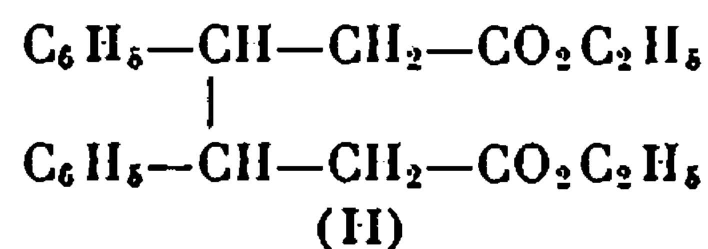
Ce diester donne, après saponification et acidification, l'acide tétra-méthyl-3.3.4.4 adipique, F 207°, qui ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec l'acide obtenu par oxydation au moyen des hypohalogénites de la tétraméthyl-4.4.5.5 octane-dione-2.7 obtenue par électrolyse de l'oxyde de mésityle ([3]).

Le spectre de R. M. N. de son sel de potassium est identique à celui obtenu à partir de l'échantillon correspondant à la tétraméthyl-4.4.5.5 octane-dione-2.7; dans l'eau lourde on relève les deux signaux en R. M. N. :

— un singulet à 1.10^{-6} correspondant aux 12 protons en β;

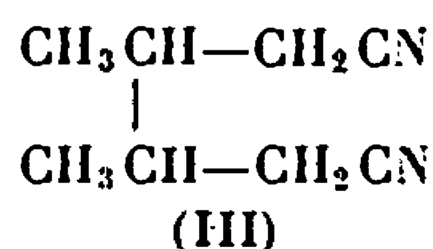
— un singulet à $2,15.10^{-6}$ d'intensité quatre protons correspondant aux deux méthylènes.

b. La réduction électrolytique du cinnamate d'éthyle tout comme ([4]) en milieu sulfurique, a permis d'obtenir, à côté de traces d'hydrocinnamate d'éthyle, des quantités équivalentes des esters méso et *d*, *l* du β, β'-diphényladipate d'éthyle (II) :



En milieu alcalin, en utilisant le sel précédent et la diméthylformamide, on obtient une quantité beaucoup plus importante d'hydrocinnamite d'éthyle et les deux diastéréoisomères de l'ester (II), le méso étant en quantité plus abondante que le *d*, *l* ici.

c. La réduction électrolytique du crotonitrile en présence de diméthylformamide et de *p*-toluènesulfonate d'éthylammonium donne essentiellement du β, β'-diméthyladiponitrile (III).



$É_{0,4}$ 115°; n_D^{24} 1,4500; d_4^{20} 0,9603 [litt. ([5]), $É_{8,5}$ 151-152°; n_D^{20} 1,4527; d_4^{20} 0,9525].

La C. P. P. V. sur silicone « SE 30 » (à 230°C) montre que l'on a à faire aux deux diastéréoisomères. Le spectre de R. M. N. dans CCl_4 exhibe :

— un multiplet centré à $1,15.10^{-6}$ d'intensité six protons attribuable aux méthyles en β;

— un massif à $1,95.10^{-6}$ d'intensité deux protons attribuable aux méthines;

— un doublet centré à $2,40.10^{-6}$ d'intensité quatre protons attribuable aux méthylènes en α.

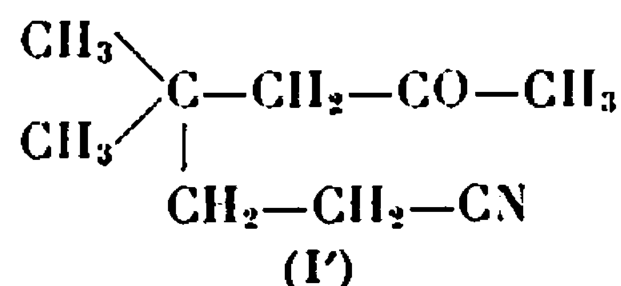
Lorsqu'on étale le spectre, le multiplet attribuable aux méthyles en β se résout en quadruplet (J ≅ 6,5 c/s) : on est bien en présence des deux diastéréoisomères méso et *d*, *l*; le dosage par R. M. N. montre qu'on en a des populations pratiquement égales.

Sur le même spectre, on remarque en outre que le doublet attribuable aux méthylènes se dédouble lui aussi en quadruplet : les deux protons de chacun des deux méthylènes équivalents ici entre eux ne sont pas équivalents pour l'isomère méso et l'isomère *d*, *l*.

L'hydrolyse acide du nitrile permet d'atteindre les formes méso et *d*, *l* de l'acide diméthyl-2.3 adipique que nous avions déjà obtenues par une autre voie ([2]).

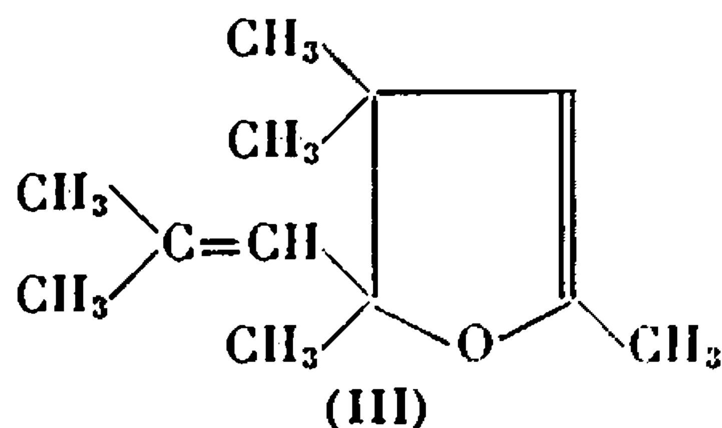
d. La réduction d'un mélange d'oxyde de mésityle et d'acrylonitrile dans les conditions de ([6]) a permis d'isoler, à côté de l'adiponitrile, de

petites quantités de (I′); $É_{0,15}$ 95-102°; n_D^{23} 1,4507 [litt. ([6]), $É_{20}$ 132°; n_D^{25} 1,4459]; mais aussi,

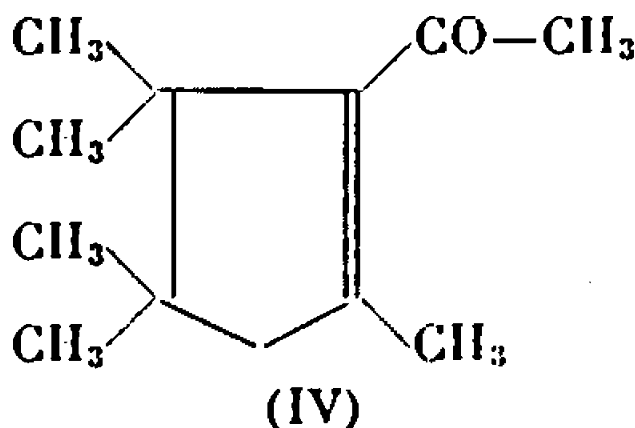


(I′)

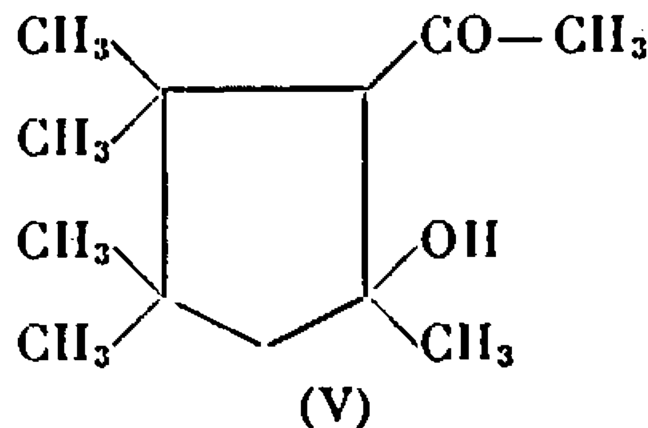
en quantité beaucoup plus importante les composés (III) à (V) qu'on obtient par réduction duplicative de l'oxyde de mésityle [([3]), ([7])] :



(III)

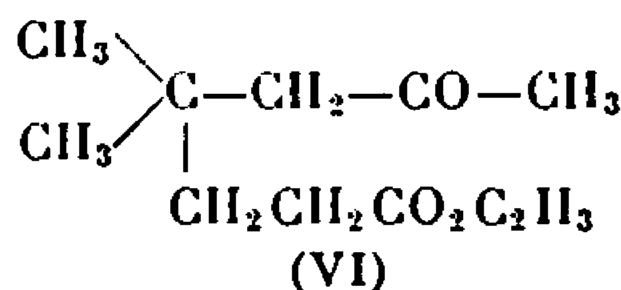


(IV)



(V)

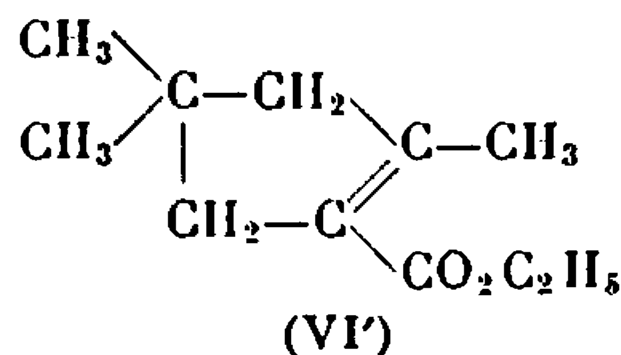
c. Après de multiples essais, il a été possible d'isoler par C. P. P. V. en faible quantité le produit (VI) dans la réduction d'un mélange d'oxyde de mésityle et d'acrylate d'éthyle : ce produit a été obtenu aussi en milieu tamponné acide acétique-acétate de sodium.



(VI)

$É_{0,7}$ 92-110°C.

Ce produit n'a pu être obtenu parfaitement pur; il pourrait être souillé de produits de cyclisation tel (VI′) :



(VI′)

Le produit (VI) ne nous a pas donné de dinitro-2.4 phénylhydrazone. Le spectre de R. M. N. pris dans CCl_4 plaide en faveur de la structure (VI) avancée. Dans la même réduction, on isole aussi les produits (III), (IV) et (V).

d. Malgré divers essais dans des conditions différentes les couples suivants n'ont pas donné de produits mixtes :

— oxyde de mésityle-crotonate d'éthyle;
— oxyde de mésityle-crotonitrile;
— crotonate d'éthyle-méthylvinylcétone.

Les proportions du mélange, le potentiel de travail sélectionné, la structure des produits à réduire sont des facteurs importants en ce qui concerne l'obtention d'un dérivé mixte [(5), (8), (9)].

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) J. WIEMANN et M. L. BOUGUERRA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1892.
(2) M. L. BOUGUERRA et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 782.
(3) J. WIEMANN et M. L. BOUGUERRA, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 35 à 44.
(4) C. L. WILSON et K. B. WILSON, *Trans. Electroch. Soc.*, 84, 1943, p. 153.
(5) A. P. TOMILOV, L. V. KAABAK et S. L. VARSHASKII, *Zhurn. Obsh. Khim.*, 33, 1963, p. 2811.
(6) M. M. BAIZER et J. D. ANDERSON, *J. Organic Chem.*, 30, 1965, p. 3140.
(7) M. KOLOBIELSKI, *Ann. Chim.*, 20, 1955, p. 2071.
(8) K. SUGINO, K. SHIRAI et T. NONAKA, *J. Electroch. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 1895.
(9) M. Lemaître (« Aerograph » Saint-Cyr-l'École) nous a aidé dans l'exécution des C.P.P.V.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences de Paris,
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des sulfamides.* Note (*) de MM. **Albert Lespagnol**, **Charles Lespagnol** et **Bernard Willecomme**, présentée par M. Jean Roche.

Préparation de dérivés dans lesquels l'hétérocyle pipérazinique a été greffé sur un chlorobenzène disulfonamide.

L'extension des applications thérapeutiques des sulfamides nous a suggéré la préparation de dérivés où la structure phénylsulfonamidée est associée à d'autres. Des travaux antérieurs ([1]) nous ayant orientés vers l'hétérocycle pipérazinique, c'est l'ensemble constitué par la pipérazine substituée par un radical benzène-disulfamidé que nous étudions ici.

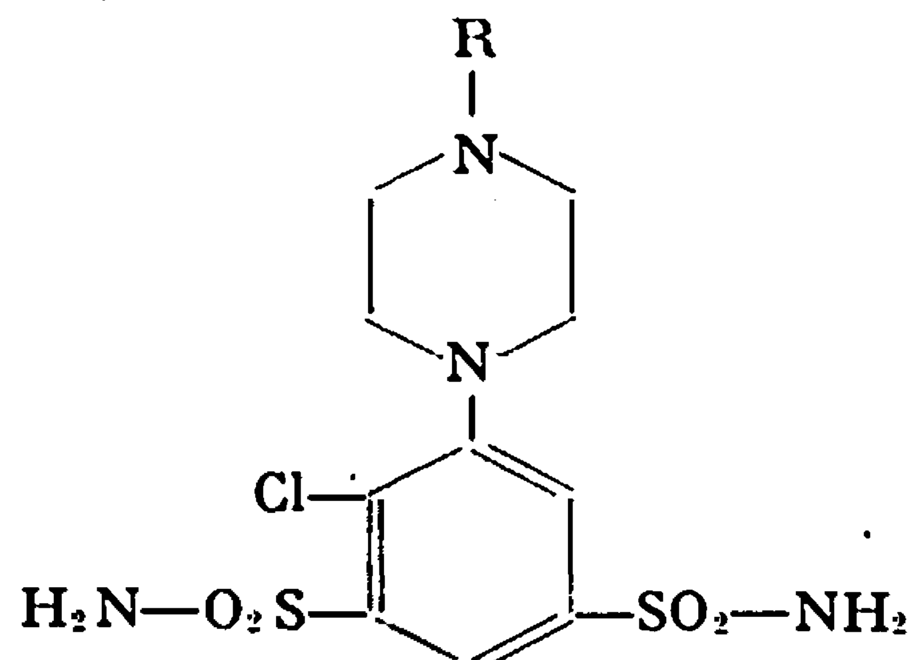
Sur la structure fondamentale (I-II) facilement créée à partir de la dichlorphénamide ([2]) et de la carbéthoxypipérazine (*voir* tableau) et en fonction de transformations chimiques qui nous paraissaient opportunes ou commodes, nous avons introduit des substituants variés qui nous ont paru justifier une prospection pharmacodynamique systématique dans des domaines parfois éloignés des activités classiques des sulfamides. Ce travail est actuellement en cours.

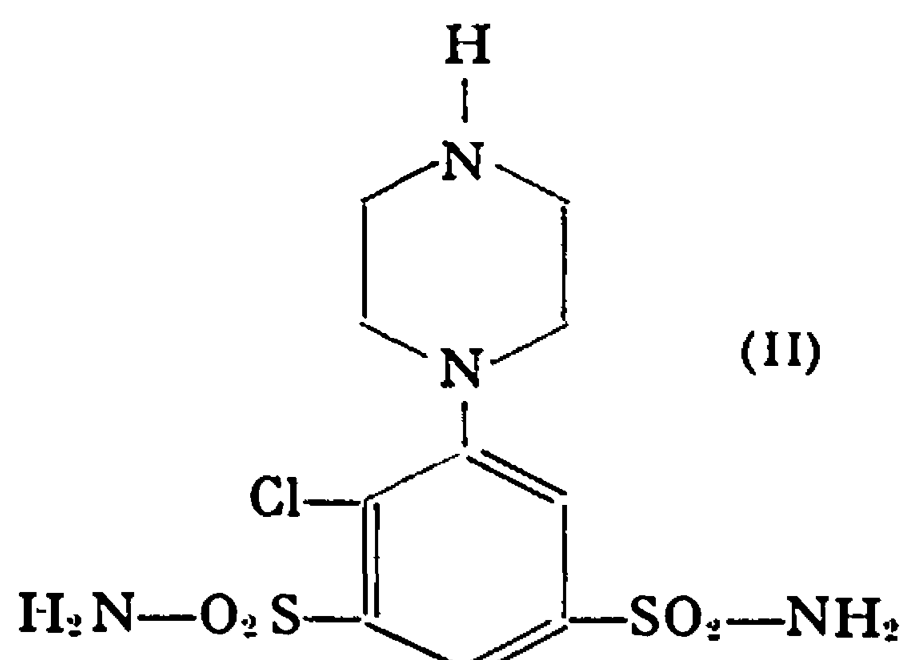
Le produit de départ (I) des préparations ici décrites est obtenu de la façon suivante : 12,2 g de dichlorphénamide (0,04 mol) sont chauffés au bain d'huile à 155°C avec un excès de N-carbéthoxypipérazine (31 g) ([3]) pendant 2 h 30. On distille, ensuite, sous vide la majeure partie de l'excès de cette amine en portant la température du bain d'huile à 210°C. La masse résiduelle est traitée par l'eau chaude (40 cm^3 environ) et dilacérée mécaniquement. Quand elle est devenue suffisamment friable, on l'essore. Recristallisation dans l'alcool. Le produit est utilisé brut pour les transformations ultérieures. Pour passer de I à II, on chauffe le produit précédent pendant 3 h à reflux, en solution dans de la soude aqueuse à 9 % (70 cm^3). Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique ordinaire jusqu'à l'exacte neutralisation en présence de phénolphtaléine. On obtient un précipité qui est recueilli et recristallisé dans l'eau.

Le produit (F 150-152°C) se carbonate à l'air. Pour cette raison, nous ne l'avons pas obtenu absolument pur. Il est, néanmoins, identifié par les nombreux dérivés qui suivent.

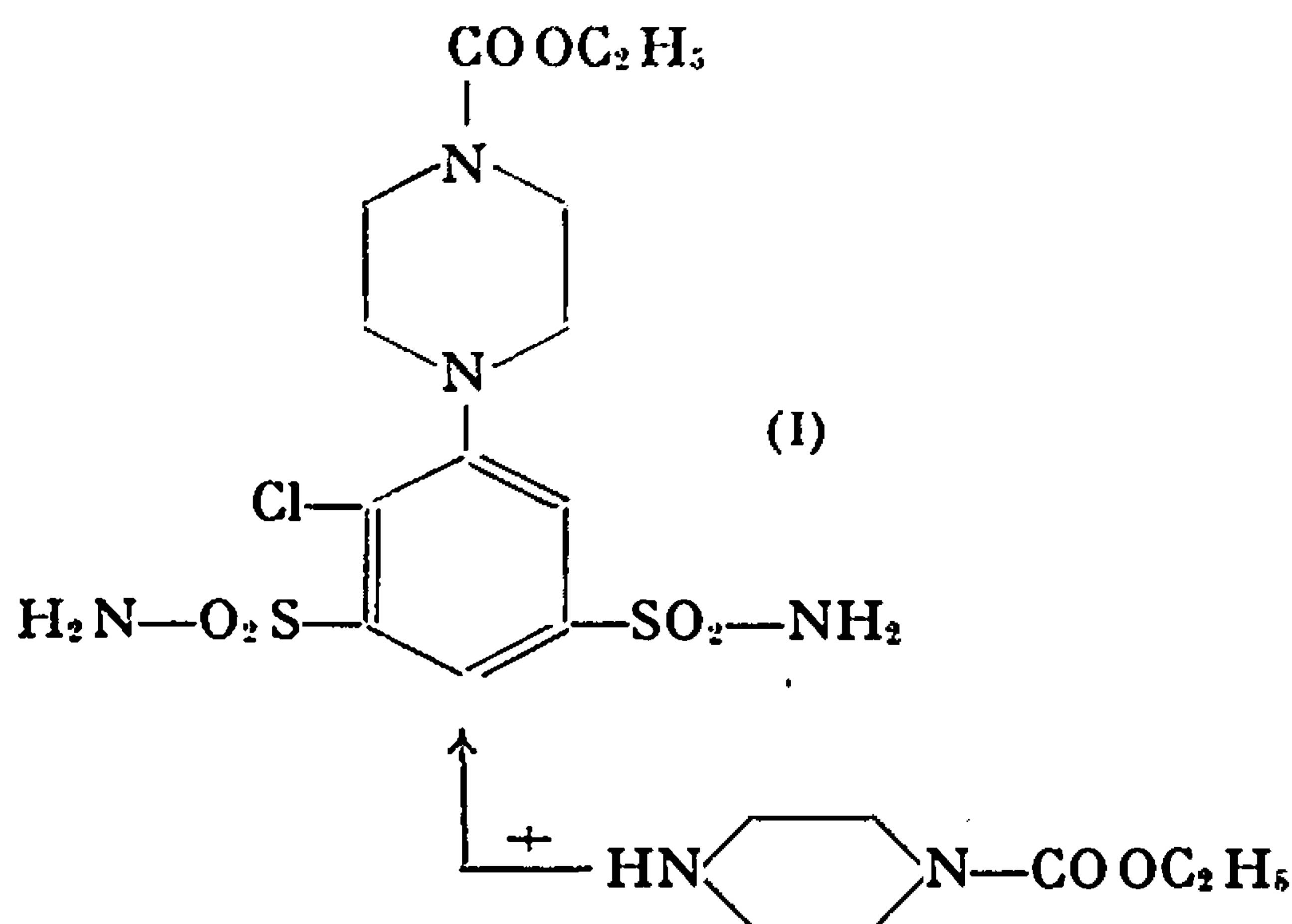
Pour obtenir III et IV, on chauffe à reflux durant plusieurs heures, 0,01 mol du dérivé II avec un léger excès de monochlorhydrine du glycol ou de chloroéthoxy-éthanol $CH_2Cl-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ en présence de 15 cm^3 de solution aqueuse de soude à 10 %. Après refroidissement, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique en présence

de phénolphtaléine. Il se sépare un produit visqueux qui prend peu à peu une consistance plus ferme. Recristallisation dans l'eau bouillante. Rdt 66 %.

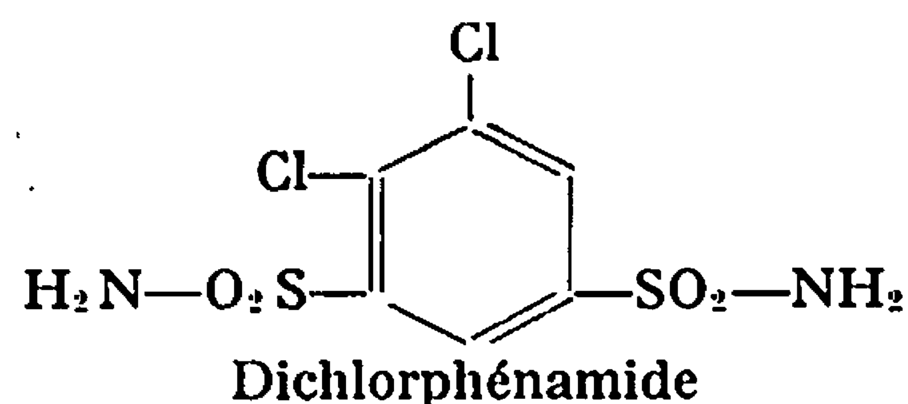




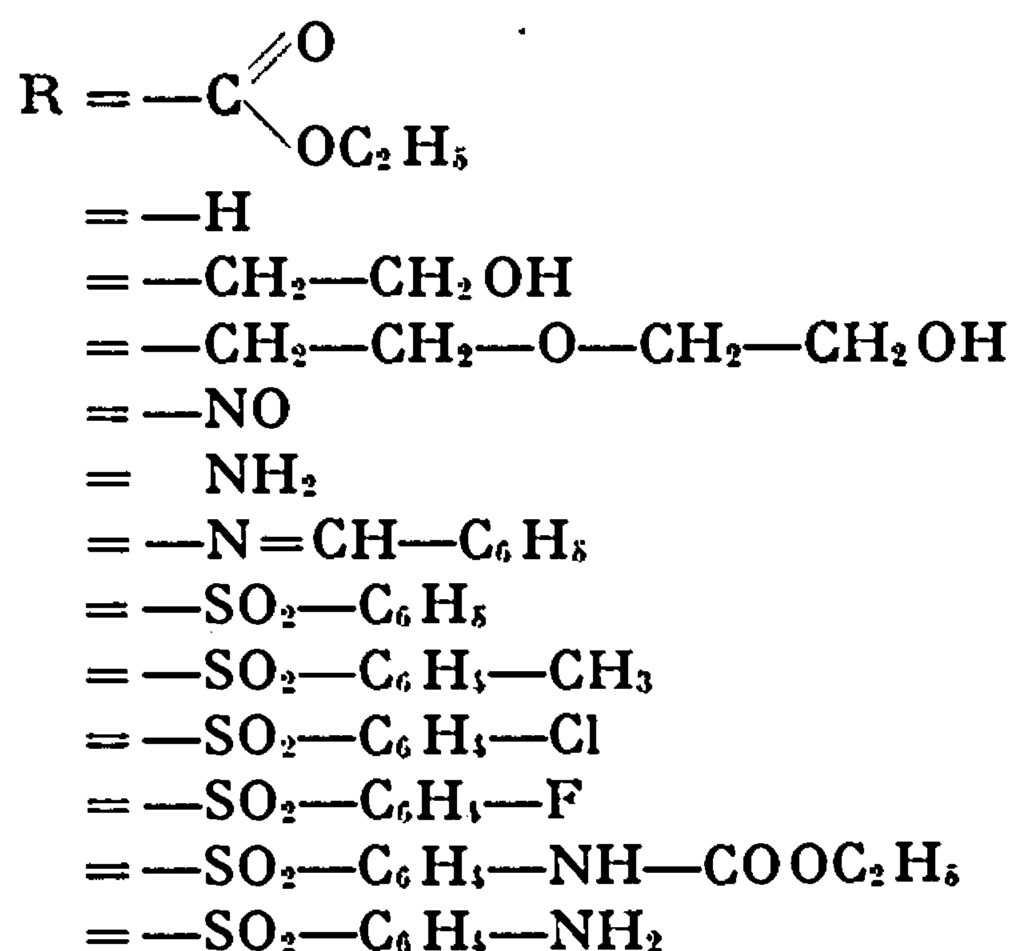
(II)



(I)



Dichlorphénamide



R	Points de fusion.
$R = —C(=O)OC_2H_5$	I
$= —H$	II
$= —CH_2—CH_2OH$	III, 214°C
$= —CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$	IV, 220
$= —NO$	V, 250
$= NH_2$	VI, non isolé
$= —N{=}CH—C_6H_5$	VII, 218
$= —SO_2—C_6H_5$	VIII, 271
$= —SO_2—C_6H_4—CH_3$	IX, 259
$= —SO_2—C_6H_4—Cl$	X, 261
$= —SO_2—C_6H_4—F$	XI, 263
$= —SO_2—C_6H_4—NH—COOC_2H_5$	XII, 242 (brut)
$= —SO_2—C_6H_4—NH_2$	XIII, 285 (*)

(*) Les analyses correspondent aux formules indiquées.

Le dérivé nitrosé V est obtenu en traitant, en présence d'acide acétique à 50 %, le produit II par la quantité moléculairement correspondante de nitrite de sodium dissoute dans un peu d'eau. Il se forme un précipité visqueux qui se prend peu à peu en masse. Recristallisation dans l'eau. La réduction du groupe nitroso en fonction amine a été essayée par le zinc et l'acide acétique et par l'hydrure de lithium-aluminium en présence

de tétrahydrofurane. Quelle que soit la méthode utilisée, la séparation du dérivé aminé lui-même n'a pu être réalisée dans de bonnes conditions. Toutefois, en ajoutant de l'aldéhyde benzoïque aux diverses liqueurs provenant des réductions et convenablement neutralisées, on isole le composé benzylidénique VII. Recristallisation dans l'alcool dilué.

Les produits VIII, IX, X, XI, XII s'obtiennent en faisant réagir sur II en préxence de soude aqueuse une solution éthérée de benzène sulfochlorure, de *p*-toluène sulfochlorure, de *p*-chlorobenzène sulfochlorure ([5]), de *p*-fluorobenzène sulfochlorure ([6]), de phényluréthanne sulfochlorure ([7]). La réaction terminée, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique et l'on recristallise le précipité formé dans l'alcool plus ou moins dilué. Le passage de XII à XIII a été effectué par ébullition à reflux pendant 3 h en présence de soude aqueuse à 9 %. Après refroidissement et neutralisation par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité qui est recristallisé dans un mélange d'eau et de diméthylformamide.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1715.

([2]) A. Lespagnol, Mlle D. Bar et Mme Ch. Mizon-Capron, *Pharmacculica Acta Helvetiæ*, 1963, p. 561; A. Lespagnol, Ch. Lespagnol, Mlle D. Bar et A. Anouilh, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 800.

([3]) T. S. Moore, M. Boole et V. Thorn, *J. Chem. Soc.*, 1, 1929, p. 45.

([4]) C. Hanna et F. W. Schueler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3693.

([5]) Ullmann et coll., *Ber. deut. Chem. Ges.*, 40, 1907, p. 642.

([6]) E. H. Huntress et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 511.

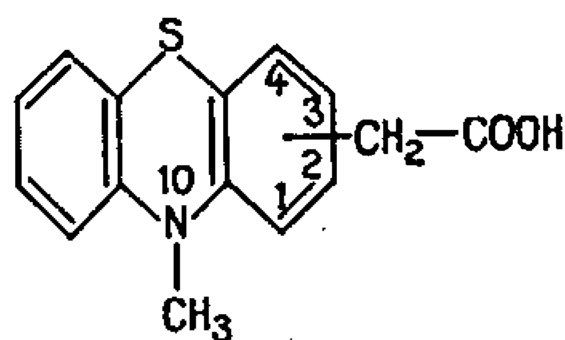
([7]) Shering, Brit. Pat. 541 958, 1942; *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2950.

(Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille,
place de Verdun, Lille, Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides (méthyl-10 phénothiazinyl) acétiques.* Note (*) de MM. **Marcel Messer** et **Daniel Farge**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Nous avons préparé les acides acétiques dérivés de la méthyl-10 phénothiazine. Certains de ces composés, et en particulier les produits pour lesquels le reste acétique est fixé en position 1 et 2, sont doués d'intéressantes propriétés anti-inflammatoires. L'un d'entre eux, l'acide (méthyl-10 phénothiazinyl-2) acétique, fait l'objet d'une communication de L. Julou et J.-C. Guyonnet (¹).

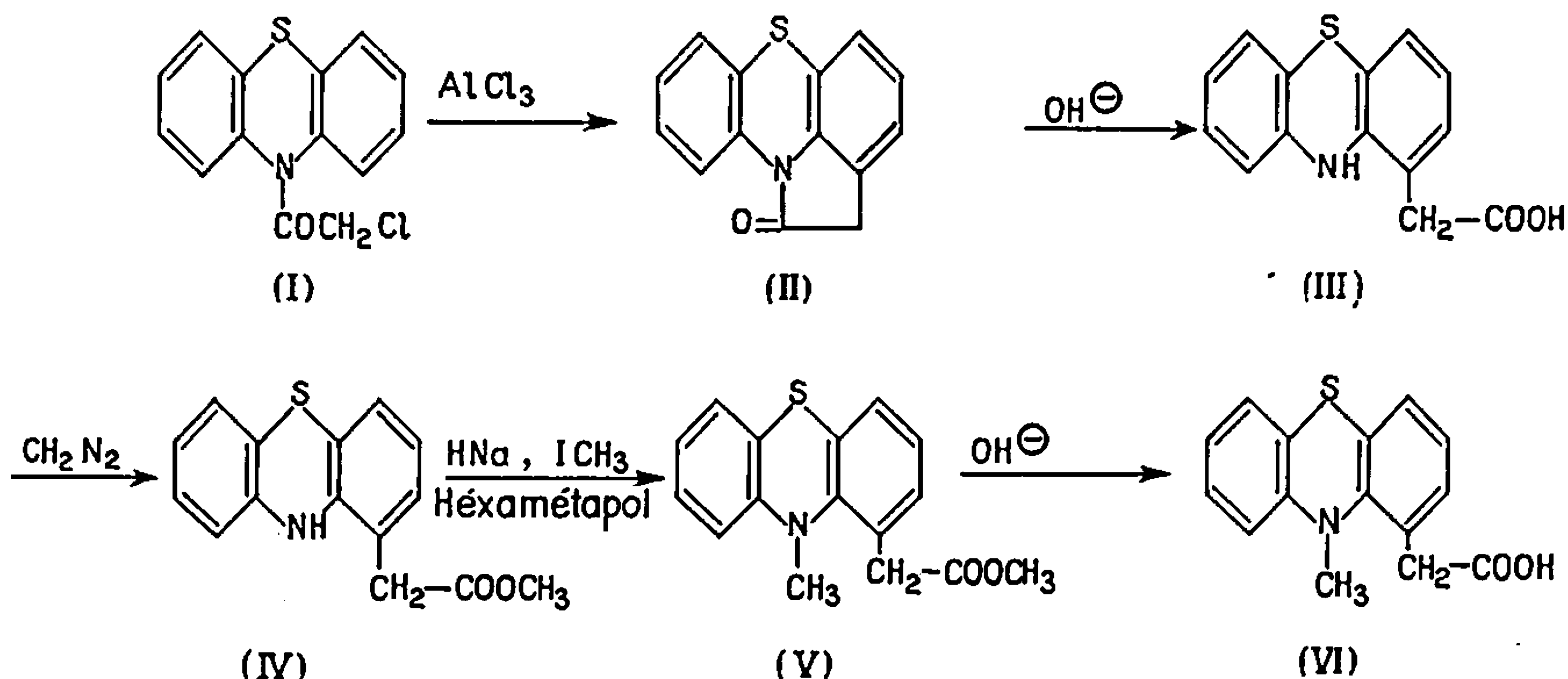
Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés pharmacodynamiques de dérivés de la phénothiazine, nous avons préparé les acides de formule générale :



Il n'existe pas de méthode générale permettant d'obtenir ces différents composés et nous indiquons ci-après les méthodes utilisées pour la préparation des quatre acides isomères.

La structure des différents intermédiaires a été confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouge.

1. ACIDE (MÉTHYL-10 PHÉNOTHIAZINYL-1) ACÉTIQUE. — La préparation est résumée par le schéma suivant :



La chloracétyl-10 phénothiazine (I) obtenue selon Ekstrand (²), chauffée à sec avec du chlorure d'aluminium, par analogie avec la préparation

du N-phényl oxindole ([3]), donne naissance à l'oxo-1 dihydro-1.2 pyrrolo [3.2.1-*k*, *l*] phénothiazine (II).

Par hydrolyse alcaline, cet amide conduit à l'acide phénothiazinyl-1 acétique (III), qui est transformé en son ester méthylique (IV) par action du diazométhane.

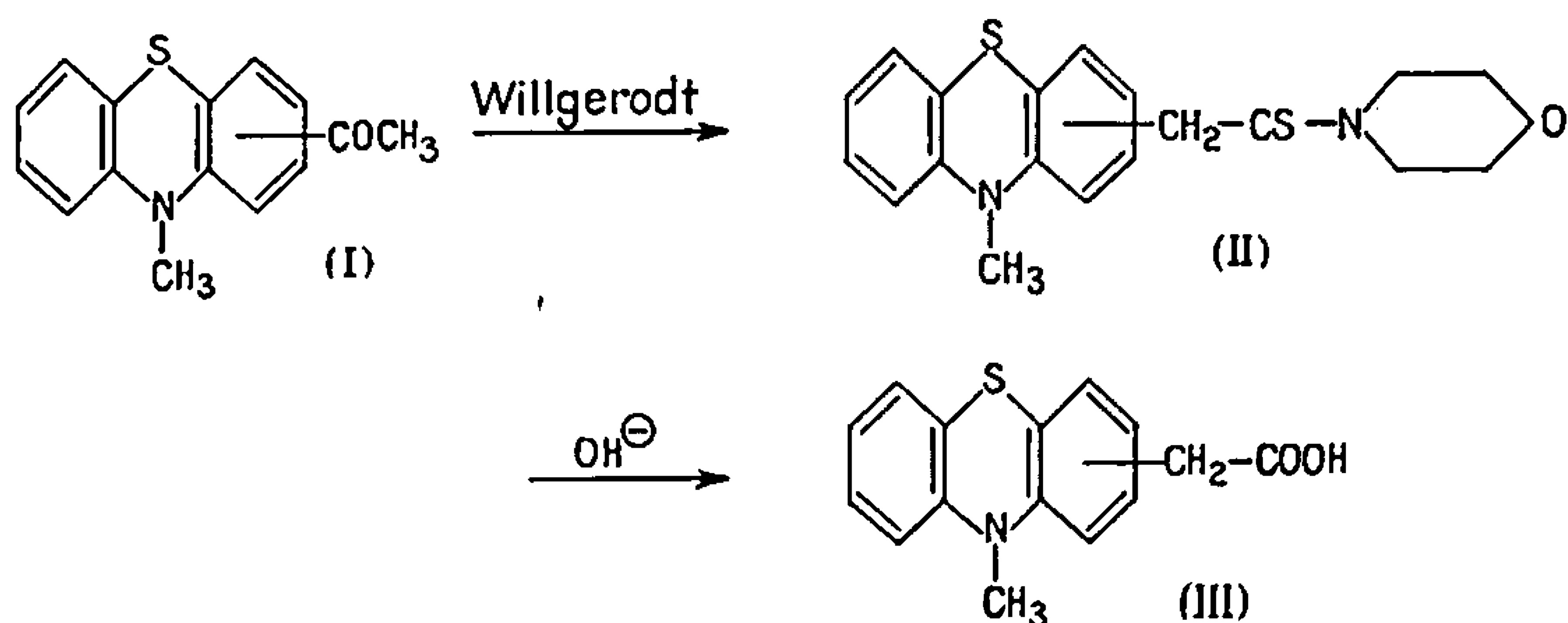
Cet ester est méthylé par action de l'iodure de méthyle dans l'hexamétapol, en présence d'hydrure de sodium, selon la méthode de Normant ([4]) et finalement l'acide (méthyl-10 phénothiazinyl-1) acétique (VI) est obtenu par saponification de l'ester (V).

Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composé.	F° (solvant de recrist.).	Rdt (%).	Analyses N %. Calc.	Analyses N %. Tr.	Analyses S %. Calc.	Analyses S %. Tr.
II	181 (butanol)	11	5,85	5,50	13,40	13,15
III	167 (benzène)	94	5,44	5,50	12,46	12,20
IV	86-87 (heptane)	79	5,16	5,10	11,82	11,70
V	108-110 (hexane)	69	4,84	5,20	11,24	12
VI	160-162 (eau)	30	5,16	5,10	11,82	12

2. ACIDES (MÉTHYL-10 PHÉNOTHIAZINYL-2 ET -4) ACÉTIQUES. — La préparation est résumée par le schéma suivant :



a. Substitution en 2;
b. Substitution en 4.

L'acétyl-2 méthyl-10 phénothiazine (I *a*) est préparée par action de l'iodure de méthyle en tube scellé sur l'acétyl-2 phénothiazine, dans le méthanol, selon Cauquil et Casadevall ([5]) et l'acétyl-4 méthyl-10 phénothiazine (I *b*) par action du butyl-lithium, puis de l'acétate de lithium sur la méthyl-10 phénothiazine, selon Cauquil et A. et E. Casadevall ([6]).

Sur ces cétones, la réaction de Willgerodt modifiée par Kindler a été effectuée et les acides III *a* et III *b* ont été obtenus par hydrolyse alcaline des thiomorpholides II *a* et II *b*.

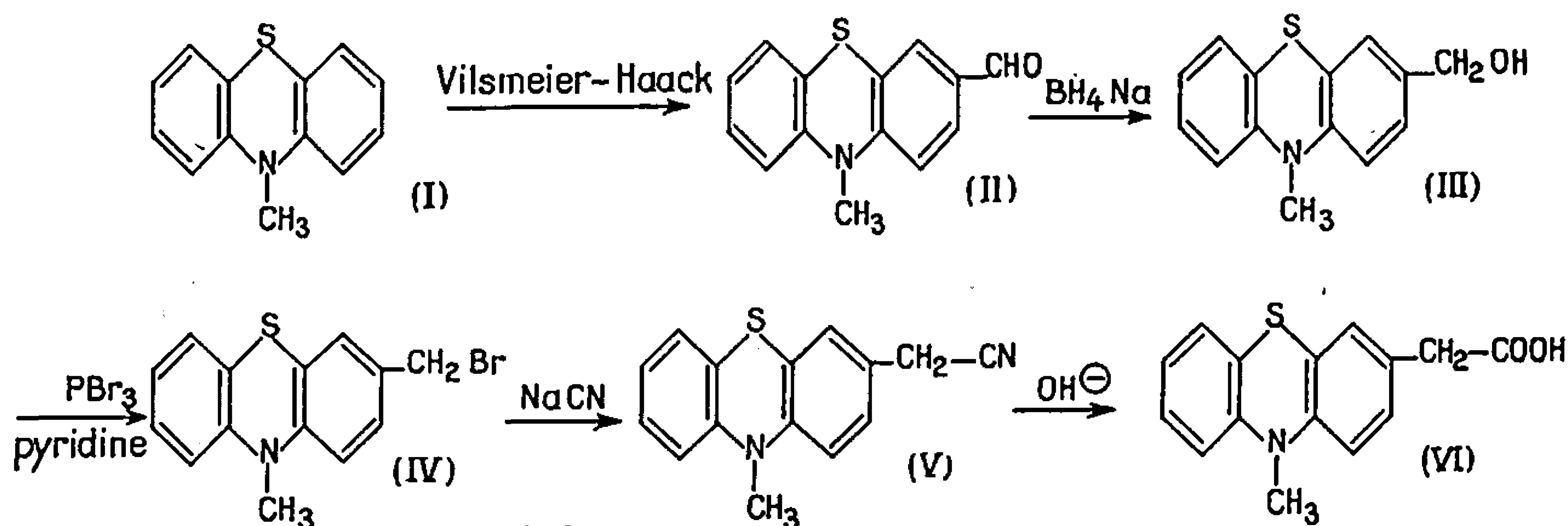
Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	F° (solvant de recrist.).	Rdt (%).	Analyses. N %. Calc.	N %. Tr.	S %. Calc.	S %. Tr.
II *a*........	189 (acétate de butyle)	90	7,86	7,60	–	–
II *b*........	164-165 (éthanol)	67	–	–	–	–
III *a* (*).....	146 (benzène)	75	5,16	5,25	11,82	11,80
III *b*........	198 (acétonitrile)	38	5,16	5,0	–	–

(*) Produit 16.091 R. P. : acide (méthyl-10 phénothiazinyl-2) acétique.

3. ACIDE (MÉTHYL-10 PHÉNOTHIAZINYL-3) ACÉTIQUE. — La préparation est résumée par le schéma suivant :



La formyl-3 méthyl-10 phénothiazine (II) est préparée par réaction de Vilsmeier-Haack sur la méthyl-10 phénothiazine (I). Cet aldéhyde est ensuite réduit par action du borohydrure de sodium dans le méthanol et le dérivé bromé IV est obtenu par action du tribromure de phosphore sur l'alcool III, dans le benzène et en présence de pyridine.

TABLEAU III.

Composé.	F° (solvant de recrist.).	Rdt (%).	Analyses. N %. Calc.	N %. Tr.	S %. Calc.	S %. Tr.
II........	85 (isopropanol) [litt. (7) : 89°]	37	5,80	5,95	13,29	13,45
III.......	137-138 (acétonitrile) [litt. (8) : 131°]	77	5,76	5,55	13,18	13,20
IV.......	150 (benzène)	72	(Br : calc. 26,10; tr. 26,6)			
V........	127-128 (éthanol)	52	11,10	10,75	12,71	12,45
VI.......	130 (acétate d'éthyle)	50	5,16	5,32	–	–

Par action du cyanure de sodium sur le dérivé bromé dans l'acétone on est conduit au nitrile V qui, par hydrolyse alcaline, donne l'acide (méthyl-10 phénothiazinyl-3) acétique (VI).

Quelques résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

(*) Séance du 21 août 1967.

(1) L. JULOU et J.-C. GUYONNET, *Comptes rendus*, 265, série D, 1967, p. 1007.
(2) T. EKSTRAND, *Acta chem. scand.*, 3, 1949, p. 302.
(3) R. STOLLE, *J. prakt. Chem.*, 128, 1930, p. 12.
(4) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1870.
(5) G. CAUQUIL et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 776.
(6) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1063.
(7) N. P. BUU-HOÏ et N. HOAN, *J. chem. Soc.*, 1951, p. 1835.
(8) A. BURGER et C. SCHMALZ, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 1842.

(*Laboratoires de Recherches
de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc,
Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse de dimères de chloro-1 allènes.* Note (*) de M. **Robert Maurin**, transmise par M. Henri Normant.

Les dimères dissymétriques des chloro-1 allènes se révèlent des points de départ intéressants pour la synthèse de dérivés fonctionnels présentant l'enchaînement du diméthylènecyclobutane et du méthylènecyclobutène.

Le diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 chloro-4 cyclobutane 1 provenant de la dimérisation thermique du méthyl-3 chloro-1 butadiène-1.2 [1] a été soumis à diverses réactions de solvolyse, soit dans des conditions propres aux réactions SN_2 (acide acétique, acétate de sodium), soit en présence d'ions Ag^+ qui favorisent plutôt des processus de type SN_1.

Le composé 1 traité à 25°C, en présence d'ions Ag^+ par un mélange contenant 1 volume d'éthanol pour 2 volumes d'eau conduit principalement à l'alcool 3 (la substitution s'accompagne d'une transposition allylique) et à l'éther mixte 2 correspondant. La distillation permet d'obtenir le mélange des deux composés qui, bien que relativement instables, peuvent être isolés par chromatographie de partage en phase vapeur.

La même réaction, effectuée en présence d'un mélange eau-tétrahydrofuranne donne presque exclusivement l'alcool 3 qui est facilement isolable par distillation. Dans les deux cas on observe la formation d'une faible quantité de l'alcool 4 non transposé qui est identifié par CPPV par comparaison avec un échantillon authentique. Les rendements en produits de solvolyse sont de l'ordre de 85 %.

Par action de l'acétate de sodium en milieu acétique [1] on obtient le diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 acétoxy-4 cyclobutane 5 ainsi qu'une quantité non négligeable du produit d'élimination 6 (rendement global : 75 %). Par contre, avec l'acétate de sodium en suspension dans l'acétone ou la méthyléthylcétone on n'observe aucune réaction après avoir maintenu le reflux du solvant pendant 8 jours.

L'action d'une solution aqueuse de soude N/2 à 100°C en présence de diméthylsulfoxyde sur le composé 1 conduit exclusivement au produit d'élimination 6 qui peut ainsi être préparé en quantité importante. $É_1$ 38°C; n_D^{22} 1,51; d_4^{22} 0,972.

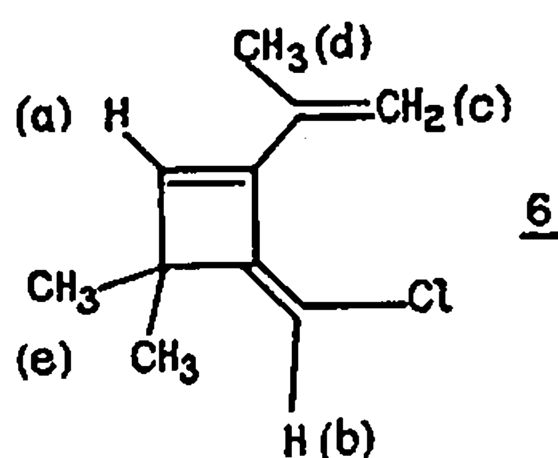


TABLEAU I.

	2	3	5	4
É (°C/mm Hg)		42,5 (0,25).	69,5 (0,3).	77 (0,4)
n_D^t	1.48 (19°C).	-	1,502 (23°C).	1,5225 (24°C).
d_4^t	-	-	1,060 (23°C).	1,064 (24°C).
Spectre infrarouge (cm⁻¹).				
ν(C=C) endo	1582 (m)	1580 (m)		
ν(C=C)=CHCl	1667 (m)	1667 (m)	1618 (m)	1618 (m)
ν(C=C) >C=C<			1672 (m)	1669 (m)
ν(=CH), β(=CH)	3 086 (f) 1299 (F)	3 086 (f) 1292 (F)	3 058 (f) 1295 (m)	3 067 (f) 1294 (F)
Bandes du cycle (2)	881 (m) 987 (f)	896 (m) 987 (f)	985 (f) 1000 (m) 870 (f)	870 (f) 995 (m)
ν_{OH}		3 425 (FF)		3 378 F
ν_{CO}	1170-1070 FF	1 134 (F)	1235 (F)	1 105 F
$\nu_{C=O}$			1742 (FF)	
Spectre ultraviolet.				
Concentration (M.l⁻¹)	0,873.10⁻⁴	1,04.10⁻⁴	0,551.10⁻⁴	1,1.10⁻⁴
λ_{max}^{hexane} (mμ)	242 (ε = 10 538)	240 (ε = 10 769)	260,5 (ε = 16 152)	260 (ε = 10 027)
Spectre de R.M.N. (δ.10⁻⁶).				
(a) (b)	6,47 5,51	6,47 5,58	5,55 5,13	5,48 4,16
(c) (d)	3,3 Quadruplet 1,35	2,93 1,41	2,08 2,01	2,04 1,83
(e) (f)	1,23 1,1 triplet	1,25	1,73 1,25 et 1	2,95 1,15 et 1,05

Couplages (b) — (c), J = 1,5 Hz

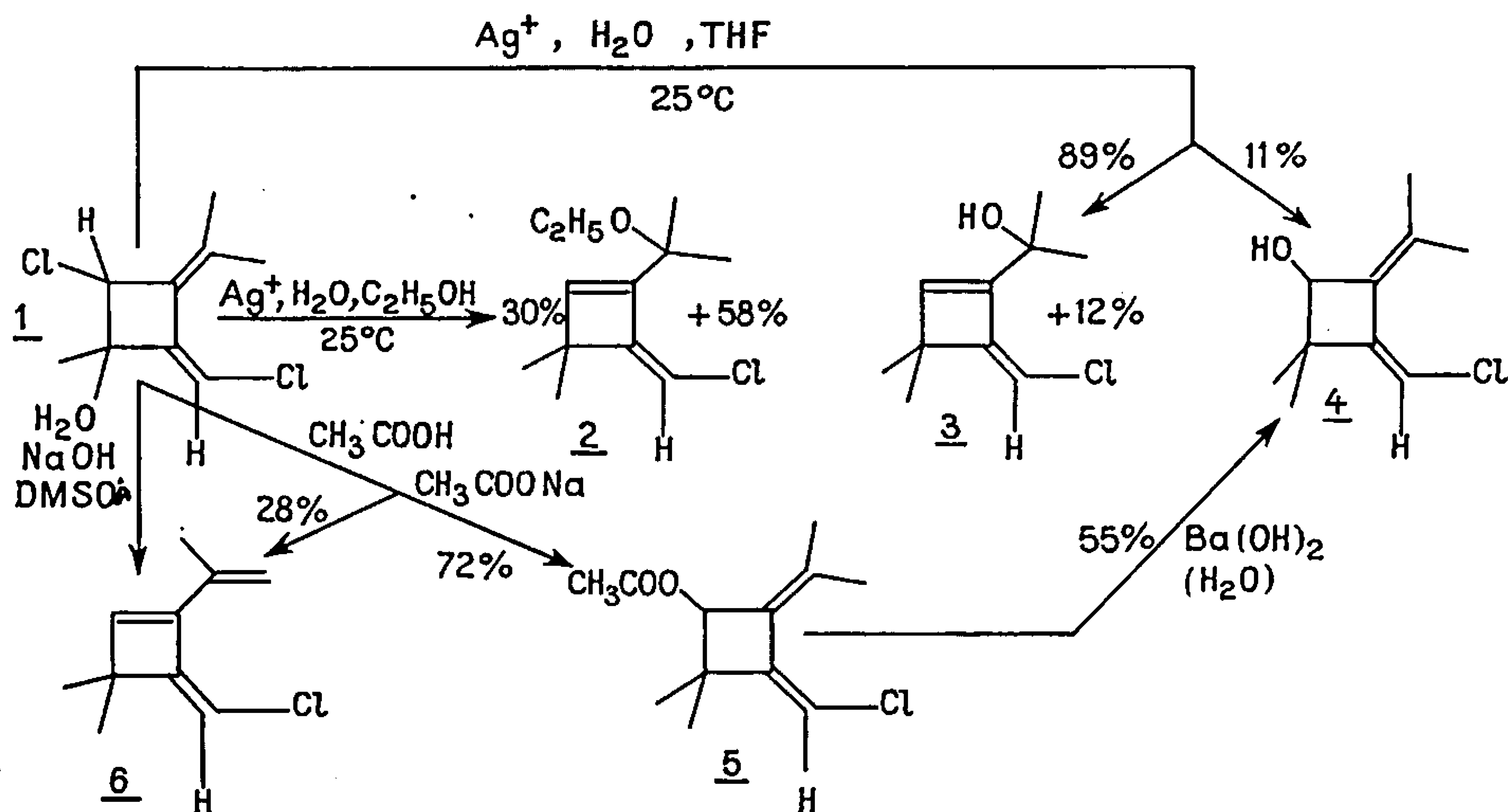
Spectre infrarouge (cm^{-1}). — ν(C=C) endo. 1550 (F); ν(C=C) chlorométhylène et méthylène 1667 et 1639 (m); $\gamma(=CH_2)$ 905 FF; 2ν(C=C) 1815 (f); ν(=CH) 3 058 et 3 077 (f), β(=CH) 1290 F; bande du cycle ([2]) 985 (f).

Spectre ultraviolet. — Conc. $0{,}9.10^{-4}$ M. l^{-1} :

λ_{max} hexane : 231 mμ (ε = 14 333),
λ_2 » : 224 mμ (ε = 13 222),
λ_3 » : 249 mμ (ε = 14 055).

Spectre de R. M. N. — $\delta.10^{-6}$: (*a*) 6,5 singulet; (*b*) 5,56 singulet; (*c*) 5,05 et 5,78 (multiplets); (*d*) 1,85 multiplet; (*e*) 1,26 singulet.

La saponification de l'ester 5 sous l'action d'une solution aqueuse de baryte conduit au diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 hydroxy-4 cyclobutane avec un bon rendement. La pureté des produits a dans tous les cas été contrôlée par CPPV, l'ensemble des réactions décrites est résumé dans le schéma suivant :



Les constantes physiques des divers produits de substitution isolés sont réunies dans le tableau I.

(*) Séance du 16 août 1967.

([1]) M. Bertrand, H. Reggio et G. Leandri, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 827.

([2]) Szymansky, *Interpreted Infrared Spectra*, Plenum Press, New York, I, 1964.

(*Laboratoire de Chimie CB.BG, section B,*
(*Département de Chimie organique, Faculté des Sciences,*
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : Sur la* cis, trans-*dichloro-2.6 tertiobutyl-4, cyclohexanone. Préparation et structure.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle**, **Jean Cantacuzène** et **Dang Quoc Quan**, transmise par M. Henri Normant.

La *cis, trans*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone a été préparée par isomérisation acide de la *cis, cis*-dichloro-2.6 correspondante. Sa structure a été déterminée par résonance magnétique nucléaire ; elle est confirmée par spectrographie ultraviolette et infrarouge.

La *cis, cis*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone X a été étudiée récemment [1] et sa structure avec deux atomes de chlore équatoriaux a été fixée. On doit s'attendre à la formation de la *cis, trans*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone Y par isomérisation acide soit de l'isomère X précédent, soit de l'isomère géminé, ou bien encore par chloruration directe dans l'acide acétique suivie de chauffage [2].

En fait, la préparation est délicate : les deuxième et troisième méthodes mènent à un mélange de produits difficiles à séparer. La première méthode nous a permis d'isoler le produit cherché à l'état pur, à condition de bien éliminer les acides et d'essorer l'isomère X non isomérisé, avant distillation. X est dissous dans l'acide acétique anhydre saturé à froid de gaz chlorhydrique et chauffé 1 h au bain-marie bouillant. Après addition de chlorure de méthylène, lavage à l'eau, à l'eau bicarbonatée, dessiccation au Na_2SO_4, évaporation du solvant [3], on récupère par essorage 28 % d'isomère X, F 146-147°, et l'on obtient par distillation 34 % d'un composé Y : $É_{0,25}$ 80-81°, n_D^{20} 1,4970, d_{20}^{20} 1,162 puis après cristallisation (hexane) : F 41,5-42°,5 (analyse bonne).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de Y est très caractéristique : dans la région des $4\text{-}5.10^{-6}$ on observe deux massifs franchement séparés; la molécule contient donc deux types distincts de protons appartenant chacun à un groupe —CHCl—CO—. Le premier massif vers $4,1.10^{-6}$ est un triplet et correspond à un proton équatorial He qui ressent, de façon identique, la présence des deux protons méthyléniques voisins H_1 et H_2 avec lesquels il a donc sensiblement même constante de couplage, soit environ 3 Hz.

Le second massif vers $4,8.10^{-6}$ est un quadruplet qui correspond à un proton axial Ha, qui a deux constantes de couplage nettement différentes avec les deux protons méthyléniques voisins H'_1 et H'_2, soit ici environ 12,5 et 6 Hz. L'intégration de chacun de ces deux massifs correspond à 1 proton par rapport au pic fin du groupe tertiobutyle (9 protons). La structure

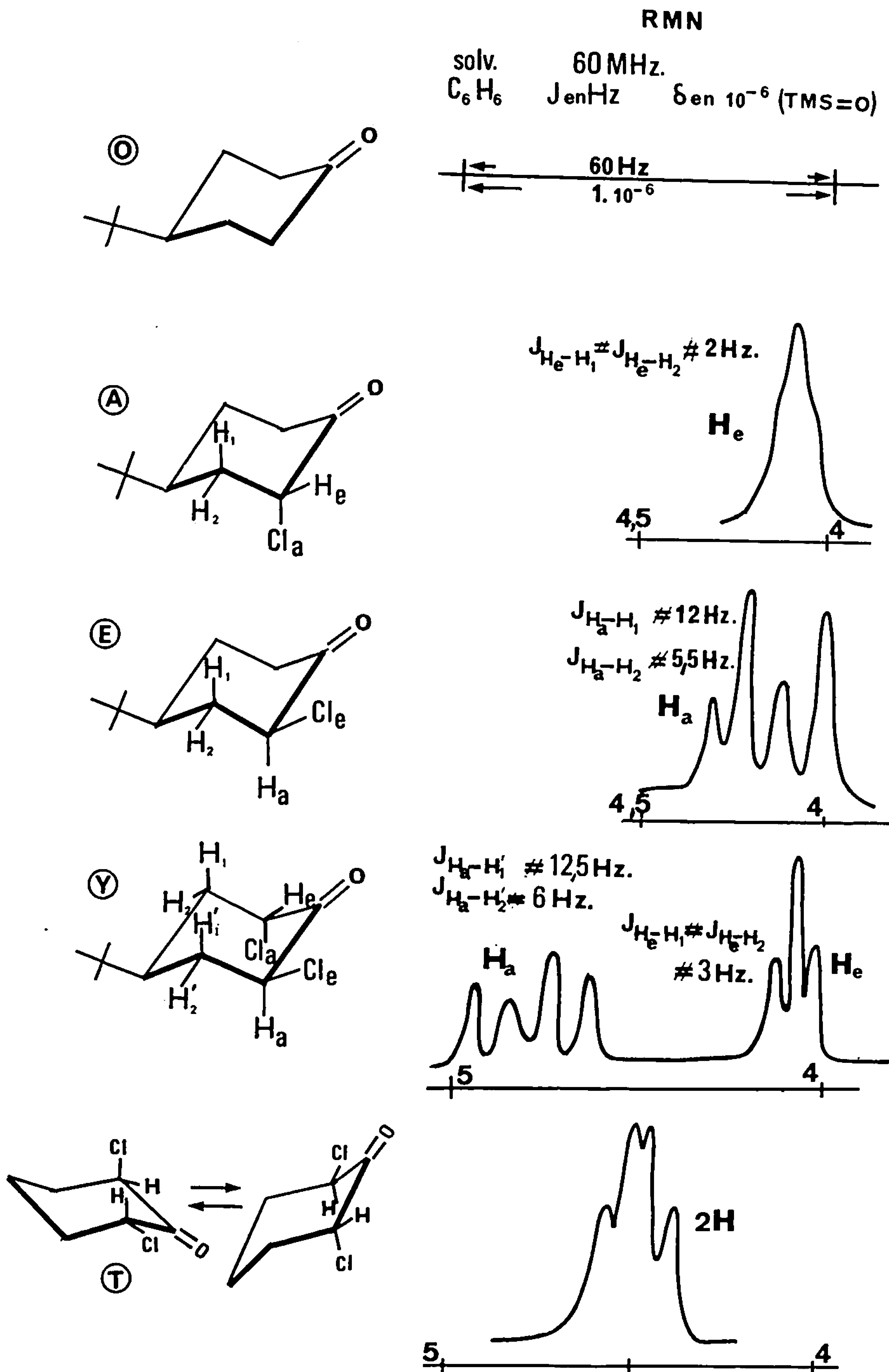

RMN
solv.
C6H6
60 MHz.
J en Hz
δ en 10⁻⁶ (TMS=o)
60 Hz
1.10⁻⁶
O
A
E
Y
T
He
Cla
Cle
Ha
2H

Fig. 1.

de Y est donc celle de la *cis, trans*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone; ceci est étayé par l'examen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet ([5]) (région des $\lambda = 300\ m\mu$) et dans l'infrarouge ([4]) (région des $\nu = 1700\ cm^{-1}$) qui confirment la présence simultanée d'une liaison $C-Cl_a$, axiale, et d'une liaison $C-Cl_e$, équatoriale, en α du groupe cétone. En effet, dans la série de la tertiobutyl-4 cyclohexanone la comparaison des composés O (non chloré) et A (*trans* monochloré), montre que l'introduction d'une liaison $C-Cl_a$ provoque les déplacements $\Delta\lambda = +14\ m\mu$ en ultraviolet et $\Delta\nu = +9\ cm^{-1}$ en infrarouge. La comparaison de O et E (*cis* monochloré) montre que l'introduction d'une liaison $C-Cl_e$ provoque les déplacements $\Delta\lambda = -6\ m\mu$ en ultraviolet et $\Delta\nu = +20\ cm^{-1}$ en infrarouge ([1]).

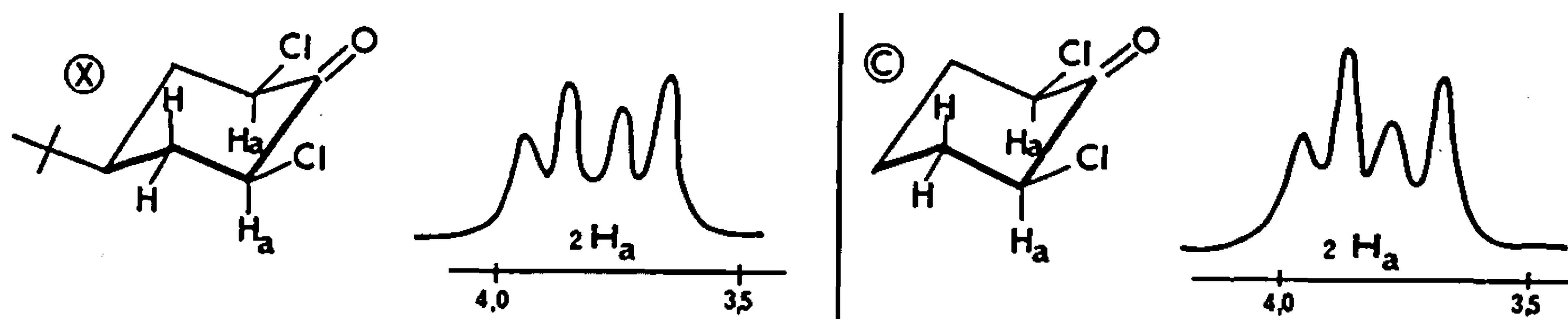


Fig. 2.

La position des bandes d'absorption de Y correspond bien aux déplacements attendus pour la structure proposée :

En ultraviolet :

$$\lambda(Y) = 300\ m\mu; \quad (\varepsilon = 55); \qquad \lambda(Y) - \lambda(E) = 300 - 286 = +14\ m\mu$$
$$\lambda(Y) - \lambda(A) = 300 - 306 = -6\ m\mu; \qquad \lambda(Y) - \lambda(O) = 300 - 292 = +8\ m\mu = 14 - 6.$$

En infrarouge :

$$\nu(Y) = 1750\ cm^{-1}; \qquad \nu(Y) - \nu(E) = 1750 - 1741 = +9\ cm^{-1};$$
$$\nu(Y) - \nu(A) = 1750 - 1730 = +20\ cm^{-1};$$
$$\nu(Y) - \nu(O) = 1750 - 1721 = +29\ cm^{-1} = 20 + 9.$$

Remarques. — *a.* Tandis que les spectres ultraviolet et infrarouge de Y présentent les mêmes déplacements spectraux que le composé analogue non rigide, la *trans*-dichloro-2.6 cyclohexanone T ([3]), les spectres R. M. N. de Y et T sont très différents à la température ambiante (20°) : En raison de la structure non rigide de T, la transformation réciproque rapide (qui semble persister jusqu'à — 60°C) entre les deux conformations chaise possibles (ce qui modifie le site d'un proton donné sans modifier la géométrie globale de la molécule) ne permet plus de distinguer les protons Ha et He, et un seul signal est obtenu (intégration : 2 protons) dans la région des $4\text{-}5.10^{-6}$ (dans le benzène, vers $4{,}5.10^{-6}$). Ceci est connu pour d'autres exemples ([6]).

b. Le spectre infrarouge (dans CCl_4) du composé Y, purifié par cristallisation, présente un épaulement vers $1740\ cm^{-1}$.

c. Tandis que les composés homologues Y (rigide) et T (labile) ont des spectres de R. M. N. très différents, les composés homologues X (rigide) [1] et C (non rigide) [3] ont des spectres de R. M. N. très semblables [*voir* [1] et *fig.* 2]. La *cis*-dichloro-2.6 cyclohexanone (C) existe en effet pratiquement dans une seule conformation [7] (deux liaisons C—Cl équatoriales), exactement comme la *cis*, *cis*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone X [1], rigide. Contrairement à ce qui a lieu pour T, il n'y a donc pas pour C passage rapide d'une conformation à l'autre; C ne possède donc que des protons axiaux dans le motif —C<u>H</u>Cl—, comme X. Il est donc normal que les protons précédents résonnent aux mêmes fréquences et avec les mêmes valeurs de J, pour X et pour C (l'influence du groupe *t*-Bu étant magnétiquement négligeable).

Inversement, si l'on compare les spectres R. M. N. de X et C, dans la région des 4.10^{-6}, on peut indépendamment de tout spectre infrarouge [7] dire que les protons en α du carbonyle sont pour C dans la même orientation que pour X, c'est-à-dire axiaux. C existe donc bien dans une seule conformation.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) J. Cantacuzène, J. Petrissans et Dang Quoc Quan, *Tetrahedron Letters*, 27, 1967, p. 2543 et réf. citées.
(2) F. Caujolle et Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 269.
(3) Dang Quoc Quan, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1961, p. 80.
(4) E. J. Corey et H. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5418.
(5) D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.
(6) E. W. Garbisch Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1780.
(7) J. Reisse et coll., *Tetrahedron Letters*, 23, 1966, p. 2511.
(8) Dans le tableau I de la référence (1) les échelles des spectres R.M.N. des produits E et X ont été interverties par erreur. Dans le benzène le signal de E est donc compris entre 4 et $4,5.10^{-6}$ (*fig.* 1), et le signal de X entre 3,5 et 4.10^{-6} (*fig.* 2).

(*C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Toxicités, Toulouse, Haute-Garonne* et *Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la diffusion des ions ferriques sur la cinétique d'oxydation du dioxyde d'uranium* (UO_2) *et de l'oxyde* (U_3O_8) *en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Bernard Tinturier** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

On peut prévoir la cinétique d'une réaction solide-liquide lente effectuée en régime de diffusion, en tenant compte des conditions chimiques entretenues à l'interface par la diffusion. On a traité le cas de l'oxydation du dioxyde d'uranium (UO_2) et de l'oxyde (U_3O_8) en milieu sulfurique par l'ion Fe^{3+} et vérifié les équations obtenues. L'influence de la diffusion est confirmée par les faibles valeurs de l'énergie d'activation.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié une réaction solide-liquide rapide, mais contrôlée par la diffusion du réactif à l'interface réactionnel. Si la réaction est lente, la cinétique d'extraction résulte d'une interaction des vitesses de diffusion et de réaction. Le cas se présente dans la lixiviation en tas des minerais d'uranium, où l'oxydation du dioxyde d'uranium (UO_2) et de l'oxyde (U_3O_8) par l'ion Fe^{3+} en milieu sulfurique se fait dans les capillaires d'une structure poreuse c'est-à-dire en régime de diffusion. Nous allons étudier l'influence de ces conditions sur la cinétique de réaction.

Oxydation de l'oxyde UO_2. — On a trouvé [2] que la vitesse de la réaction



$$UO_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2^{++} + 2Fe^{2+}$$

était proportionnelle au rapport des concentrations des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} dans la solution. Dans notre cas, où les ions Fe^{3+} arrivent à l'interface par diffusion à travers la couche limite adjacente, on peut écrire

$$N_{Fe^{3+}} = k'[(Fe^{3+}) - (Fe^{3+})_i],$$

$N_{Fe^{3+}}$ est le flux masse des ions Fe^{3+}; (Fe^{+3}) et $(Fe^{3+})_i$ les concentrations des ions ferriques dans la solution et à l'interface, k' un coefficient de proportionnalité. Après la réaction, le flux d'ions Fe^{2+} sera, avec des notations semblables :

$$N_{Fe^{2+}} = k''[(Fe^{2+})_i - (Fe^{2+})].$$

Mais, $N_{Fe^{3+}} = N_{Fe^{2+}}$ puisqu'il n'y a pas accumulation de fer dans la couche limite. En écrivant que la vitesse est proportionnelle ici

à $(Fe^{3+})_i/(Fe^{2+})_i$ et au flux des ions Fe^{3+} utilisés pour la réaction, on obtient le système suivant :

$$(Fe^{3+}) - (Fe^{3+})_i = k_1 \frac{(Fe^{3+})_i}{(Fe^{2+})_i},$$

$$(Fe^{2+})_i - (Fe^{2+}) = k_2 \frac{(Fe^{3+})_i}{(Fe^{2+})_i}.$$

Nous devons calculer $R = (Fe^{3+})_i/(Fe^{2+})_i$ puisque la vitesse v est telle que $v = \alpha R$.

On obtient une équation du second degré dont on peut négliger le terme en R^2 si l'on suppose une réaction assez rapide pour que R soit petit. Finalement, on peut écrire

$$(1) \qquad v = \alpha \frac{(Fe^{3+})}{k_1 + (Fe^{2+})}.$$

La vitesse n'est plus directement proportionnelle au rapport $(Fe^{3+})/(F^{2+})$.

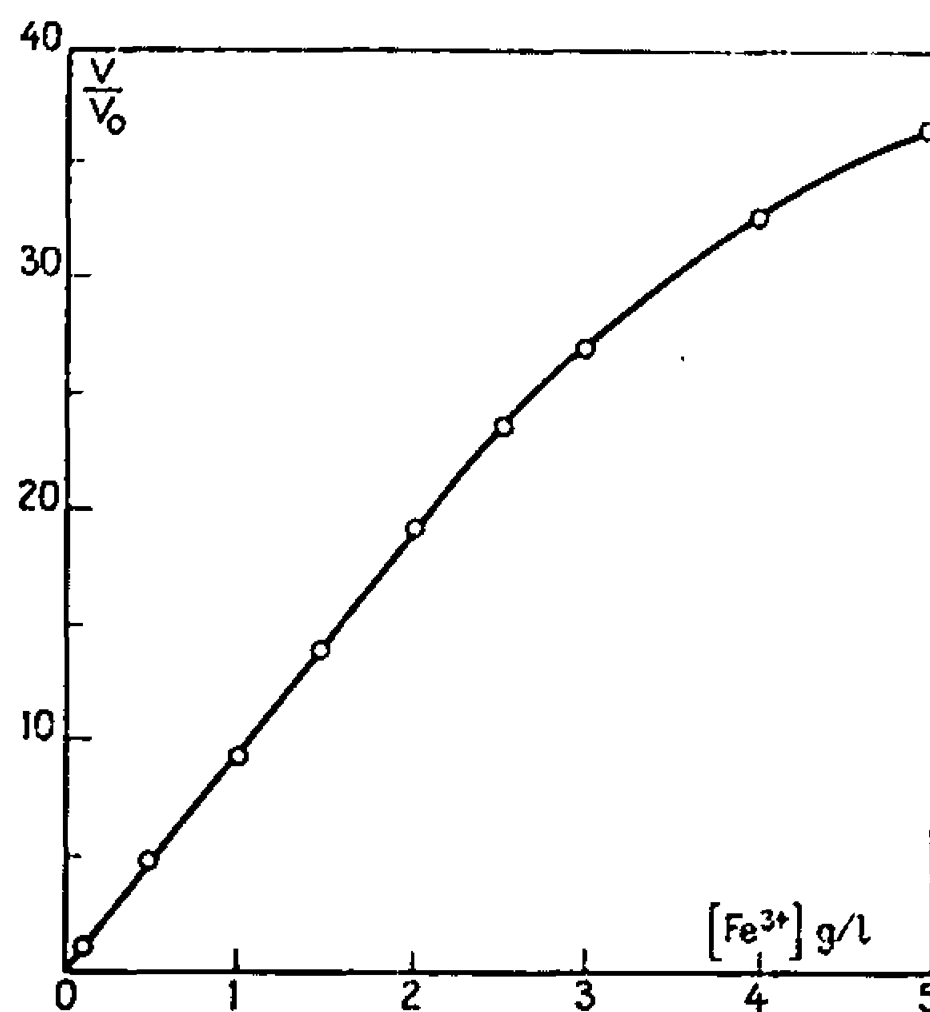


Fig. 1.

Méthode expérimentale. — En filtrant à travers un disque de verre fritté une suspension de dioxyde d'uranium (UO_2) dans l'eau on obtient un dépôt d'oxyde à la surface qu'on consolide en le tassant. Le disque est alors suspendu verticalement dans la solution traitante non agitée; on est ainsi dans les conditions de transfert par diffusion. La perte de poids, enregistrée sur une balance, donne la vitesse de réaction.

Mais la vitesse est proportionnelle à la quantité et à la surface du dioxyde d'uranium (UO_2) déposé. Pour éliminer l'influence de ces facteurs, on mesure, à chaque expérience, la variation relative de la vitesse par rapport à la vitesse obtenue dans des conditions de référence identiques pour une même série d'expériences. Des expériences préliminaires permettent de tenir compte des ions sulfates ajoutés avec Fe^{2+} sous forme de SO_4Fe, $7 H_2O$ et qui, indépendamment de Fe^{2+}, ont une influence directe de ralentissement de la vitesse, probablement par adsorption sur UO_2.

La formule (1) est vérifiée de la manière suivante : En l'absence de fer ferreux, nous avons pris comme vitesse unité, la vitesse pour une concentration $(Fe^{3+}) = 0{,}1$ g/l. On voit que la vitesse est proportionnelle à (Fe^{3+}) sur une assez grande échelle de concentrations (*fig.* 1).

Si maintenant, pour une concentration donnée (Fe^{3+}), on augmente la concentration (Fe^{2+}), la vitesse diminue. Si l'on prend comme unité la vitesse pour $(Fe^{2+}) = 0$, en portant $1/v$ en fonction de (Fe^{2+}) on obtient la droite de la figure 2. La diminution relative de la vitesse est indépendante de (Fe^{3+}). D'autre part, nous avons vérifié que la vitesse varie quand on fait varier (Fe^{3+}) et (Fe^{2+}) en maintenant le rapport constant, ce qui confirme que la relation $v = \propto (Fe^{3+})/(Fe^{2+})$ n'est plus vraie. Enfin des mesures d'énergie d'activation nous ont donné 3,20 kcal/mole, ce qui est l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation d'un phénomène contrôlé par la diffusion.

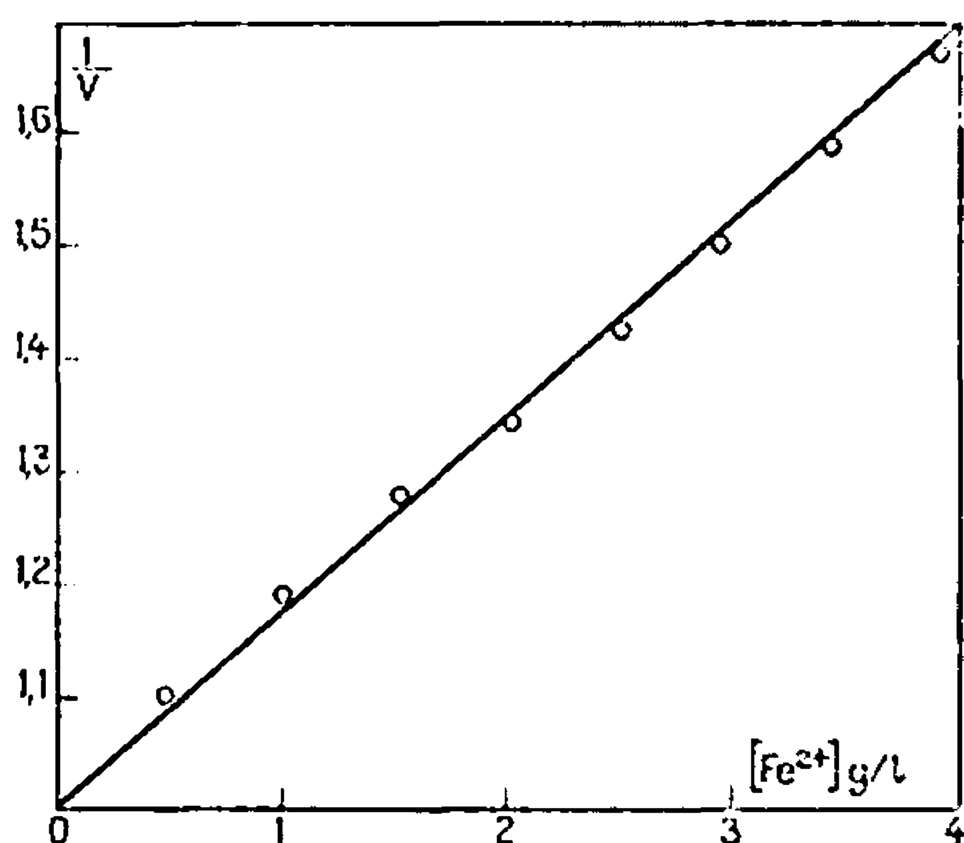


Fig. 2.

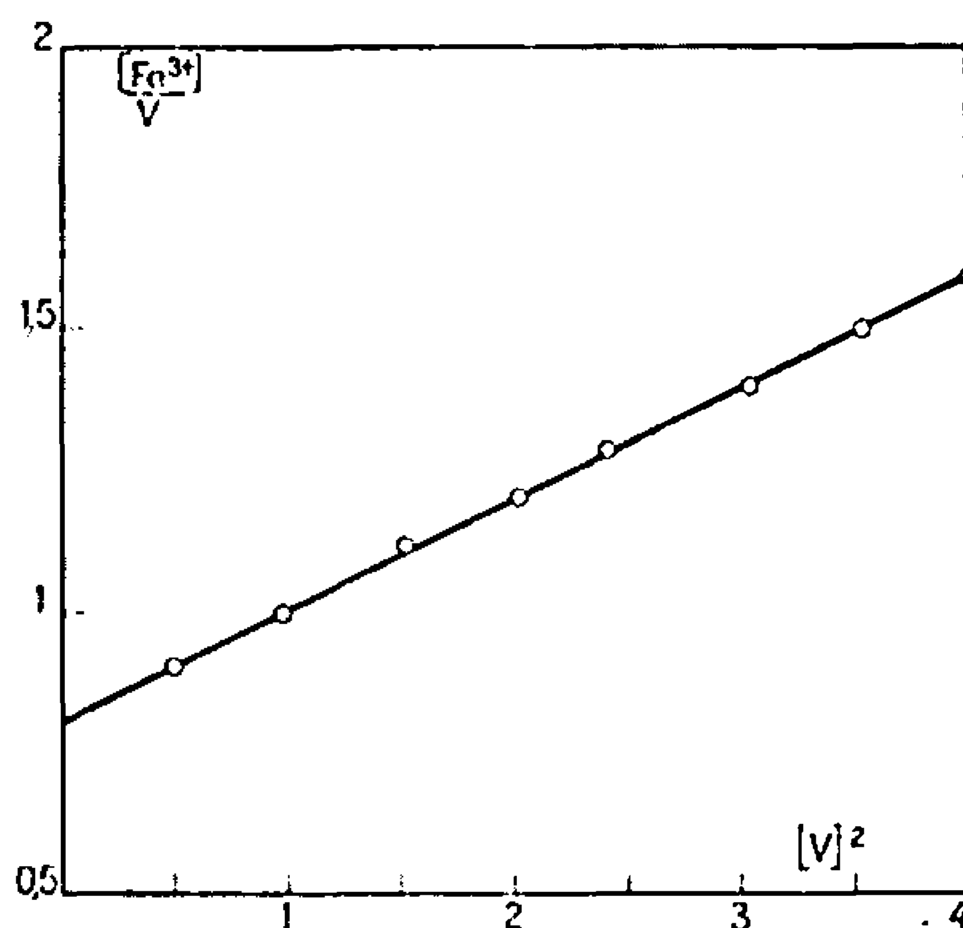


Fig. 3.

Oxydation de l'oxyde U_3O_8. — Ici J. Celeda a trouvé que, dans des conditions expérimentales éliminant la diffusion, la vitesse de réaction était proportionnelle à la racine carrée du rapport $(Fe^{3+})/(Fe^{2+})$ ([3]). Il y aurait formation, par l'intermédiaire de radicaux OH, de deux sites hexavalents qui passeraient ensuite en solution. Dans les conditions de réaction par diffusion, on obtient alors comme précédemment le système suivant :

$$(Fe^{3+}) - (Fe^{3+})_i = k_1 \sqrt{\frac{(Fe^{3+})_i}{(Fe^{2+})_i}},$$

$$(Fe^{2+})_i - (Fe^{2+}) = k_2 \sqrt{\frac{(Fe^{3+})_i}{(Fe^{2+})_i}}.$$

Ce système conduit à une équation du troisième degré en

$$R = \frac{(Fe^{3+})_i}{(Fe^{2+})_i}.$$

Cette équation n'est pas facilement exploitable, c'est pourquoi on peut utiliser la relation

$$\sqrt{R} = \frac{(Fe^{3+}) - R(Fe^{2+})}{k'_1 + k'_2 R}$$

qui se déduit du système précédent.

Elle s'écrit

$$(2) \qquad \frac{(Fe^{3+})}{\sqrt{R}} - (Fe^{2+})\sqrt{R} = k'_1 + k'_2 R.$$

En l'absence de fer ferreux $[(Fe^{2+}) = 0]$, et puisque $v = \alpha\sqrt{R}$, on a une relation de la forme

$$(3) \qquad \frac{(Fe^{3+})}{v} = a + bv^2,$$

a et *b* étant des coefficients de proportionnalité.

Les expériences sont faites de la même manière que pour UO_2. Sans fer ferreux dans la solution, on prend comme vitesse unité la vitesse pour $(Fe^{3+}) = 1$ g/l. Si l'on fait varier la concentration de (Fe^{3+}) en portant $(Fe^{3+})/v$ en fonction de v^2, on obtient une droite (*fig.* 3), ce qui vérifie la relation (2) et les hypothèses.

En ce qui concerne l'action de (Fe^{2+}), on ne peut vérifier facilement l'équation (2). Expérimentalement, on trouve que le fer ferreux diminue la vitesse de réaction de manière analogue à celle trouvée pour UO_2. Mais ici la diminution relative de vitesse est fonction de (Fe^{3+}) comme le prévoit d'ailleurs la relation (2). La vitesse n'est donc plus proportionnelle à $\sqrt{(Fe^{3+})/(Fe^{2+})}$. L'énergie d'activation trouvée est de 8,7 kcal/mole, plus faible que dans la référence [3], ce qui confirme l'influence de la diffusion sur la cinétique.

On voit donc finalement que les phénomènes de diffusion qui interviennent dans les réactions d'extraction modifient sensiblement les cinétiques des réactions chimiques.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

(1) B. Tinturier et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 417.
(2) J. W. Degg et D. D. Foley, *Uranium Ore Processing*, Addison Publishing Company, U. S. A., 1952.
(3) J. Celeda et J. Gomez-Lara, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 27, 1965, p. 2561-2572.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e et Département de Chimie, C. E. N., Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude magnétooptique de quelques tétrakis-(dialcoxy-chlorophosphine)-nickel* [1]. Note [*] de MM. **Patrick Cassoux** et **Jean-François Labarre**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude magnétooptique systématique des composés du type $Ni[P(XYZ)]_4$ a été entreprise au laboratoire dans le but d'apporter une nouvelle contribution à la connaissance de l'état électronique ($\sigma + \pi$) de la liaison nickel-phosphore existant dans de telles molécules. Notre intérêt s'est porté dans un premier temps sur les molécules de la famille $Ni[P(OR)_{3-x}Cl_x]_4$: certains résultats relatifs aux cas $x = 0$, 2 et 3 ayant fait l'objet de deux Notes récentes [[2], [3]], nous nous sommes attachés à étudier enfin le comportement magnétooptique de trois tétrakis-(dialcoxy-chlorophosphine)-nickel ($x = 1$, $R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9) afin de compléter les informations antérieurement obtenues au sein de la famille étudiée.

Préparation et caractérisation. — *a. Les coordinats* $P(OR)_2Cl$. — Ils ont été préparés selon le mode opératoire de Gerrard et coll. [4] par action de PCl_3 sur le phosphite d'alcoyle convenable. La pureté des dérivés éthylique et butylique a été contrôlée par la détermination de leurs constantes physiques essentielles — qui se sont avérées en accord avec celles relevées dans la littérature — ainsi que par la mesure de leur rotation magnétique moléculaire [5]. Le dérivé n-propylique n'ayant, à notre connaissance, pas été décrit dans la littérature, nous avons fait procéder par le Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S. à une analyse élémentaire dont les résultats nous ont donné son degré de pureté.

Analyse : $C_6H_{14}O_2ClP$, calculé %, C 39,04; H 7,64; P 16,78; trouvé %, C 39,08; H 7,79; P 17,08.

$É_{15}$ 71°C; d_4^{20} 1,0393; n_D^{20} 1,4418; $[\rho]_M$ 974 μrd.

b. Les molécules $Ni[P(OR)_2Cl]_4$. — Elles ont été préparées par une réaction de substitution complète des CO du nickel-carbonyle par le coordinat $P(OR)_2Cl$. Pour parvenir au stade de la tétrasubstitution, il est indispensable, si l'on travaille à la pression atmosphérique, de chauffer le mélange réactionnel jusqu'à la température d'ébullition du coordinat correspondant, soit respectivement 145, 175 et 200°C. On observe cependant toujours dans ces conditions une décomposition partielle des dérivés propylique et butylique. Pour l'éviter, nous avons mis au point une technique de préparation sous vide qui présente le double avantage d'abaisser la température de réaction et de favoriser le départ d'oxyde de carbone. Les dérivés propylique et butylique ont pu être ainsi obtenus sans décomposition grâce au fait que la température de réaction a toujours

TABLEAU I.

N°	Composé.	Ni % théor.	Ni % exp.	C % théor.	C % exp.	H % théor.	H % exp.	P % théor.	P % exp.
I....	$Ni(P(OC_2H_5)_2Cl)_4$	8,57	8,52	28,06	28,18	5,89	5,91	18,09	18,21
II...	$Ni(P(OC_3H_7)_2Cl)_4$	7,37	7,39	36,16	35,84	7,08	7,05	15,54	15,79
III..	$Ni(P(OC_4H_9)_2Cl)_4$	6,45	6,39	42,27	42,77	7,98	8,21	13,62	13,91

TABLEAU II.

N°	Concentration de la solution (g/g).	[ρ] (NiL_4).	$[\rho]_M$ NiL_4.
I.......	Pur	9,00	6 162
	0,205	9,02	6 176
	0,474	9,00	6 164
	0,529	8,98	6 150
			Moyenne : 6 163
II.......	Pur	8,51	6 784
III......	Pur	8,06	7 332
	0,374	8,06	7 330
			Moyenne : 7 331

pu être maintenue en dessous de 130°C (sous 30 mm de mercure). Les trois composés recherchés ont alors été :

— soit laissés à l'état de solutions concentrées dans le coordinat;

— soit isolés par évaporation sous un vide poussé de la majeure partie du solvant en excès et cristallisation à — 80°C

en vue de leur étude magnétooptique.

Ils présentent à l'état pur l'aspect d'un gel jaune franc de viscosité variable avec la température ambiante. Les échantillons ainsi obtenus ont été soumis à une analyse portant sur quatre de leurs éléments, analyse dont la technique a été indiquée antérieurement ([5]). Les résultats figurent dans le tableau I.

La spectrographie infrarouge nous a permis de nous assurer que les trois composés préparés correspondaient bien au stade de la tétrasubstitution : la bande de fréquence $\nu_{CO} = 2\,040\ cm^{-1}$ ([6]) caractéristique des molécules trisubstituées n'a en effet jamais été observée.

L'EFFET FARADAY. — Les rotations magnétiques moléculaires $[\rho]_M$ ont été mesurées dans les conditions habituelles du laboratoire ([7]), soit à l'état pur, soit à l'état de solution dans le coordinat. Nous devons préciser que, dans le second cas, nous avons utilisé directement les solutions mères concentrées obtenues lors de la synthèse dont nous avons déterminé la composition au moyen d'un dosage du nickel, ce qui explique que cette dernière soit donnée en grammes de soluté par gramme de solution.

TABLEAU III.

Composé.	$[\rho]_M$ (Composé).	$[\rho]_M[P(OR)_2Cl]$.	$[\rho]$(Ni.P).
I........	6 163	826 (5)	715
II.......	6 784	974	722
III......	7 331	1113 (5)	720
		Moyenne :	719

TABLEAU IV.

x............	0.	1.	2.	3.
$[\rho]$(Ni.P).........	529 (3)	719	857 (3)	966 (3)
$\frac{\rho_{546}}{\rho_{578}}$............	–	1,16	1,17	1,20
λ_{max} (mμ).........	–	265	285	315

Le tableau II rassemble les résultats obtenus et appelle les remarques suivantes :

1° $[\rho]_M$ demeure le même, aux erreurs d'expérience près, que le composé ait été étudié à l'état pur ou en solution dans le coordinat, ce qui indique que les interactions soluté-solvant, si elles existent, semblent dans ce cas tout à fait négligeables en ce qui concerne l'effet Faraday. Les grandeurs moléculaires qui peuvent donc être retenues sont les suivantes :

$$[\rho]_M(\text{I}) = 6\,163\ \mu\text{rd}$$
$$[\rho]_M(\text{II}) = 6\,784\ \text{»}$$
$$[\rho]_M(\text{III}) = 7\,331\ \text{»}$$

2° Ces rotations moléculaires, relatives à trois composés homologues, sont bien les termes d'une progression sensiblement arithmétique dont la raison, 584 μrd = 8×73,0 μrd, est en parfait accord avec celle à laquelle on pouvait s'attendre (8). Ceci constitue un critère supplémentaire de la pureté des échantillons obtenus.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Avec les mêmes approximations que celles que nous avons explicitées antérieurement (3), le module magnétooptique caractérisant l'édification de 4 liaisons (Ni.P) entre un atome de nickel et 4 molécules de $P(OR)_2Cl$ peut être calculé au moyen de l'équation

$$[\rho]_M[\text{Ni}[P(OR)_2Cl]_4] = 4[\rho](\text{Ni.P}) + 4[\rho]_M[P(OR)_2Cl].$$

Les résultats de ce calcul sont rapportés dans le tableau III et la valeur moyenne ainsi obtenue pour $[\rho]$ (Ni.P) s'inscrit au mieux dans la suite de celles antérieurement déduites d'une étude parallèle des trois autres types de composés de la famille $\text{Ni}[P(OR)_{3-x}Cl_x]_4$ (3).

On observe donc une variation considérable de $[\rho]$ (Ni.P) quand x augmente de 0 à 3. Elle peut être rapprochée (tableau IV) de celles de la dispersion rotatoire magnétique, ρ_{546}/ρ_{578}, et de la longueur d'onde

λ_{max} de la transition ultraviolette la plus proche du visible : il semblerait alors, à la vue du tableau, que l'évolution de la grandeur [ρ] (Ni.P) ne soit pas uniquement fonction de celle de l'état électronique ($\sigma + \pi$) de la liaison correspondante, mais qu'elle dépende aussi du caractère évolutif du facteur dispersion rotatoire magnétique. Une étude parallèle, effectuée dans le domaine du diamagnétisme, nous permettra sans doute de chiffrer l'importance relative de ces deux facteurs.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) Travail effectué dans le cadre de la RCP. 47 du C. N. R. S.

(2) F. GALLAIS et H. HARALDSEN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1.
(3) P. CASSOUX et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 736.
(4) W. GERRARD et coll., *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 2, 1961, p. 1920.
(5) M.-C. LABARRE, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1966.
(6) M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1960, p. 1986.
(7) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.
(8) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

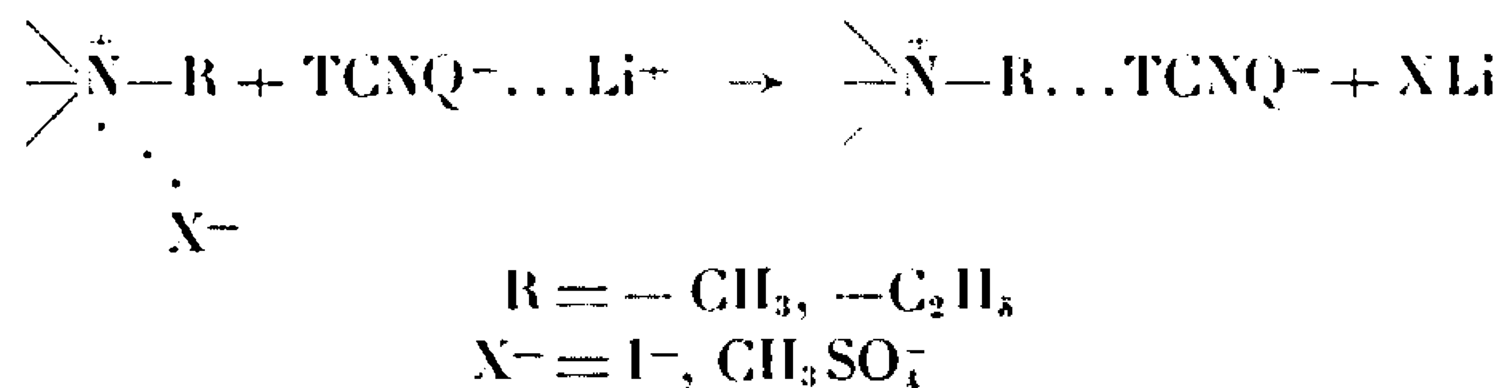
(*Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques nouveaux complexes du tétracyanoquinodiméthane.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

De nouveaux complexes organiques cristallisés doués d'une conductivité électrique élevée ont été obtenus par réaction entre le tétracyanoquinodiméthane et des bases hétérocycliques dérivées du benzimidazole, du benzothiazole, du benzosélénazole et du β-naphtothiazole.

1. Introduction. — Afin de compléter l'étude qui a fait l'objet d'une Note précédente ([1]), nous avons préparé et isolé à l'état cristallisé de nouveaux complexes qui se forment en associant le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) à d'autres amines hétérocycliques appartenant aux séries du benzimidazole, du benzothiazole, du benzosélénazole et du β-naphtothiazole.

2. Préparation des complexes. — 2.1. *Composés de stœchiométrie* 1-1. — Les combinaisons équimoléculaires ont été obtenues par double décomposition, dans l'alcool absolu, entre un sel de la base ammonium quaternaire et le sel de lithium du TCNQ (procédé D).



2.2. *Composés de stœchiométrie* 1-2. — Les associations 1-2 ont été préparées par l'une des deux méthodes A et B déjà décrites ([1]) ou par un troisième procédé C qui consiste à provoquer la cristallisation d'une solution contenant le complexe 1-1 additionné d'un excès de TCNQ.



Les produits obtenus ont été recristallisés dans l'acétonitrile et leur formule a été contrôlée par analyse élémentaire.

3. Mesure des résistivités. — Les résistivités des complexes 1-2 ont été déterminées à l'aide du montage décrit antérieurement ([1]). Dans le cas des espèces équimoléculaires dont la conductivité est bien plus faible, il est nécessaire de recourir à un autre appareillage. Les cellules à contacts de mercure sont insérées dans un pont qui les maintient sous tension constante. L'intensité débitée est mesurée à l'aide d'un électromètre « Keithley » type 610 BR qui fonctionne en ampèremètre. La précision appréciée en répétant l'expérience avec des échantillons d'origines différentes est de 20 % environ. Un dispositif thermostatique permet d'opérer à température fixe prise dans l'intervalle — 30°C, + 60°C.

TABLEAU I.

Nature du cation.	Stœchiométrie du complexe.	Méthode de préparation.	Analyse ( ) = valeur théorique. % C.	% H.	% N.	Résistivité à 25°C (Ω.cm).	Énergie d'activation (eV).
Méthyl-1 N-méthylbenzimidazolium	1-1	D	72,4 (71,8)	2,7 (4,3)	24,5 (23,9)	$1,5.10^7$	0,47
Méthyl-1 N-éthylbenzimidazolium	1-1	D	72,3 (72,3)	4,7 (4,7)	22,9 (23,0)	6.10^8	0,55
Diméthyl-2.3 N-méthylbenzimidazolium	1-1	D	72,3 (72,3)	4,6 (4,7)	22,7 (23,0)	$1,4.10^9$	0,56
N-méthylbenzothiazolium	1-2	A	68,0 (68,8)	3,8 (2,9)	22,6 (22,6)	0,8	0,04
N-éthylbenzothiazolium	1-2	A	69,2 (69,2)	3,6 (3,1)	21,9 (22,0)	1000	–
Méthyl-2 N-méthylbenzothiazolium	1-2	A	68,5 (69,2)	2,7 (3,1)	22,4 (22,0)	1,1	0,05
Méthyl-2 N-éthylbenzothiazolium	1-2	A	69,8 (69,6)	3,6 (3,4)	21,3 (21,5)	15	0,12
Méthyl-2 N-méthylbenzosélénazolium	1-2	A	63,5 (64,0)	2,5 (2,9)	20,0 (20,4)	1,5	0,05
N-méthyl β-naphtothiazolium	1-2	A	71,1 (71,4)	3,3 (3,2)	20,2 (20,2)	3,0	0,04
Méthyl-1 benzimidazolium	1-2	B	70,8 (71,0)	3,4 (3,1)	25,7 (25,9)	0,9	–
Méthyl-1 N-méthylbenzimidazolium	1-2	A	70,6 (71,4)	4,1 (3,4)	25,7 (25,2)	1,7	0,09
Méthyl-1 N-éthylbenzimidazolium	1-2	A	70,7 (71,7)	4,2 (3,7)	25,4 (24,6)	1,8	0,05
Diméthyl-2.3 benzimidazolium	1-2	A et B	71,2 (71,4)	3,8 (3,4)	25,3 (25,2)	1,3	0,05
Diméthyl-2.3 N-méthylbenzimidazolium	1-2	A et C	71,2 (71,7)	4,1 (3,7)	24,3 (24,6)	1,7	0,03
Diméthyl-2.3 N-éthylbenzimidazolium	1-2	A	71,3 (72,0)	4,8 (3,9)	24,5 (24,0)	15	0,18

4. Résultats expérimentaux (tableau I). — Conformément à ce qui a déjà été observé par d'autres auteurs (2) avec des composés semblables, nos résultats montrent que les associations 1-1 ont une résistivité systématiquement beaucoup plus élevée (ρ_{25} comprise entre 10^7 et 2.10^9 Ω.cm). Toutefois, l'évolution de cette grandeur en fonction de la température obéit à une loi exponentielle (1) caractérisée par une énergie d'activation relativement faible (0,47 à 0,56 eV). Dans cette série, il ne nous a pas été possible d'isoler, à l'état pur, les composés thiazoliques car ils se transforment spontanément en dérivés 1-2 lors des recristallisations.

Les complexes 1-2 ont un comportement très voisin de celui qui avait déjà été observé (1) avec les espèces obtenues à partir d'autres bases hétérocycliques résonnantes. Les valeurs trouvées confirment l'influence vraisemblablement stérique du substituant porté par l'azote quaternaire. La nature chimique de l'amine associée ne semble pas modifier notablement les propriétés électroniques de ces combinaisons. Il y a lieu de signaler que nous n'avons pas pu isoler, en série thiazolique, les dérivés non substitués de formule :



(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688.

(2) O. M. Le Blanc, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 4307.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique, E. N. S. I. C., 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation topo-information. Calcul des propriétés globales de molécules dépourvues de sites privilégiés. Méthode de combinaison linéaire d'environnements défocalisés.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Daniel Laurent**, présentée par M. Maurice Letort.

Dans le cadre du système DARC on propose en parallèle à l'équation de topo-information : $I(\mathcal{E}) = \langle T(\mathcal{E}) \mid I(m) \rangle$ liée à la notion de foyer, une équation $I = I_0 + \langle T \mid I(m) \rangle$ de même type adaptée à la définition de la topologie $(\vec{T})$ d'une molécule sans foyer particulier. Les notions de défocalisation et de combinaison linéaire d'environnements E_i^* définis par le module du recouvrement permettent d'obtenir une description topologique globale. La densité du recouvrement reflète la répartition des interactions intramoléculaires. Le vecteur $\overrightarrow{I(m)}$ est déterminé à partir de m composés et I_0 est l'information relative au composé tel que $\vec{T} = \vec{O}$. Deux types d'approches, récursive ou globale, précisent le module du recouvrement.

L'établissement d'une relation topo-information du type

$$I(\mathcal{E}) = \langle T(\mathcal{E}) \mid I(m) \rangle \qquad \text{(I)}$$

pour deux informations relatives aux cétones, vibration de valence du carbonyle (1) et temps de rétention en chromatographie en phase vapeur (2), met en évidence l'efficacité de la méthode proposée dans une Note précédente (3). L'extension de cette relation aux propriétés globales des alcanes présente des difficultés. En effet, la répartition continue de l'information sur toute la molécule et l'absence d'éléments structuraux caractéristiques (hétéroatomes, liaisons multiples, groupes fonctionnels) rendent impossible la FOCALISATION sur un site privilégié pour l'information ou sur un élément structural caractéristique de la population.

Cette Note traite de l'établissement d'une « relation Topologie-Information » pour les propriétés globales des alcanes et plus généralement des populations à individus non focalisés. Pour ce type de population nous nous proposons de rendre compte de l'information I relative à un individu par une relation de la forme

$$I = I_0 + \langle T \mid I(m) \rangle, \qquad \text{(II)}$$

avec :

$\vec{T}$, vecteur topologie caractéristique de la topologie globale de la molécule;

$\overrightarrow{I(m)}$, vecteur information déterminé à partir de m composés;

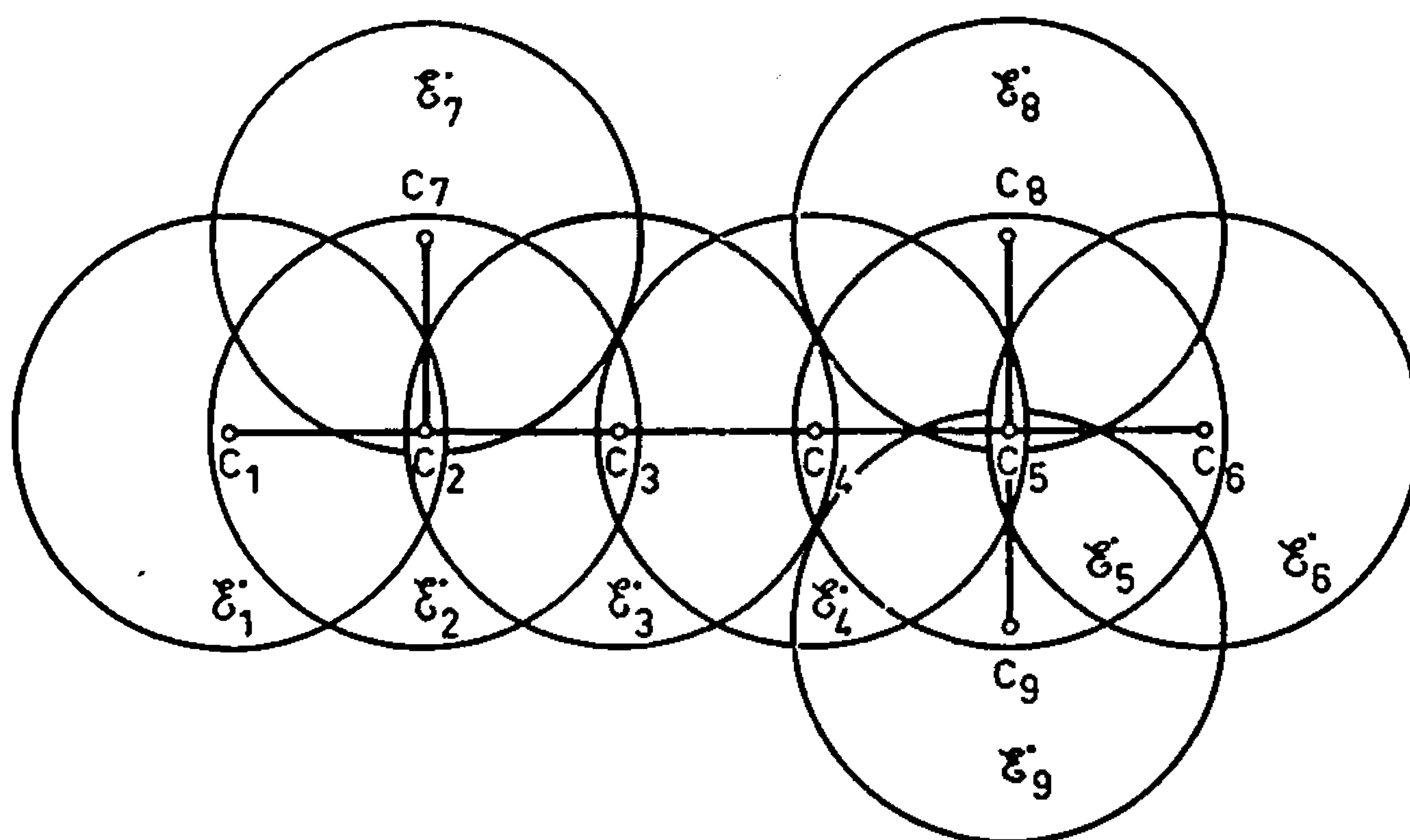
I_0, information relative au composé tel que $\vec{T} = \vec{O}$.

Les notions nouvelles de DÉFOCALISATION et de COMBINAISON LINÉAIRE D'ENVIRONNEMENTS sont introduites pour définir le vecteur $\vec{T}$.

DÉFOCALISATION (4). — Cette opération consiste à considérer simultanément toutes les positions substituées de la molécule comme CENTRES

et générer à partir de chacun d'eux un environnement limité défocalisé qu'on notera $E_L^{\cdot}$. Les règles de génération et de description d'un environnement $E_L^{\cdot}$ relatif à un centre sont les mêmes que celles de l'environnement E_L relatif à un foyer. La figure illustre le modèle ainsi obtenu par opposition au Topomodèle établi dans le cas de molécules focalisées (³). Par la suite, *nous noterons* ($\mathcal{E}_i^{\cdot}$) *l'environnement associé au* $i^{\text{ième}}$ *centre.*

Combinaison linéaire d'environnements. — Pour un ensemble de n environnements caractérisés chacun par un vecteur topologie $\overrightarrow{T(\mathcal{E}_i)}$, on peut définir un vecteur du type : $\sum_i a_i \overrightarrow{T(\mathcal{E}_i)}$ obtenu par combinaison



Défocalisation. Recouvrement de module A.

linéaire des vecteurs $\overrightarrow{T(\mathcal{E}_i)}$. Par définition, une telle opération réalise une combinaison linéaire d'environnements. A partir de cette notion nous définissons le vecteur $\vec{T}$ caractéristique de la topologie de la molécule comme combinaison linéaire des environnements $\mathcal{E}_i^{\cdot}$ dans le cas simplifié des a_i égaux à un, soit

$$\vec{T} = \sum_i \overrightarrow{T(\mathcal{E}_i)}.$$

L'intersection des environnements étant non vide, ils sont dits sécants. Cet ensemble d'environnements sécants réalise un *recouvrement* de la molécule.

On appelle « module du recouvrement » le rang L de la frontière des environnements $\mathcal{E}_i^{\cdot}$. Pour un site donné on pose que la *densité du recouvrement* en ce site est égale au nombre d'environnements distincts qui le contiennent. Cette densité est variable d'un site à l'autre; sa variation correspond à la répartition des interactions intramoléculaires. Signalons

qu'à partir de la notion de densité on peut définir un foyer qui permet un traitement par topo-information focalisée.

La défocalisation pondère ainsi une position à la fois par la densité du recouvrement en ce point et par la situation qu'elle occupe dans les environnements qui la contiennent.

Technique d'application. — Pour déterminer le vecteur $\overrightarrow{I(m)}$ et établir la relation (2) on dispose d'une population expérimentale : $\mathfrak{P}_{\text{exp}}$. Nous distinguons deux approches possibles de la détermination du module L du recouvrement :

Approche récursive. — Pour des recouvrements de modules croissants, l'erreur entre valeurs expérimentales et valeurs calculées par la relation (II) est minimisée. *Le module retenu correspond à un seuil préétabli.*

Approche globale. — A partir d'un recouvrement de module supérieur à L on détermine $\overrightarrow{I(m)}$. Les composantes de ce vecteur relatives à des positions extérieures à la frontière des $\mathcal{E}_i$ sont nulles. L'examen de $\overrightarrow{I(m)}$ permet donc de préciser le module du recouvrement.

Pratiquement, afin de réduire le nombre de paramètres on fera des hypothèses sur l'équivalence de certaines positions. Ici encore la confrontation des données expérimentales aux valeurs calculées par la relation (II) validera ou infirmera ces hypothèses.

Analyse de $\overrightarrow{I(m)}$. — Les composantes de $\overrightarrow{I(m)}$ sont associées aux composantes de $\vec{T}$ [3]; ce vecteur étant la somme des vecteurs $\overrightarrow{T(\mathcal{E}_i)}$, les composantes de $\overrightarrow{I(m)}$ sont donc associées aux éléments structuraux des ($\mathcal{E}_i$). L'analyse de $\overrightarrow{I(m)}$ permet ainsi l'étude locale de l'information au niveau de chaque position. Ces composantes rendent compte également des *interactions implicites. Deux positions appartenant à un même ($\mathcal{E}_i$) interagissent implicitement si la présence de l'une implique celle de l'autre. Les autres interactions seront dites explicites.* Si certaines de ces interactions ne sont pas nulles on doit les localiser et déterminer ensuite leur intensité. Il en résulte une formulation plus élaborée de la dépendance structure-information [5].

Exemples.

Potentiel d'ionisation des alcanes. — La population expérimentale [6] comprend 15 individus. Le recouvrement est de module B. Les composantes de $\overrightarrow{I(m)}$ sont

$$I_{A_1} = -0,83, \quad I_{A_2} = 3,31, \quad I_{A_3} = 5,97, \quad I_{A_4} = 8,87, \quad I_B = -1,37.$$

L'écart moyen entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est de 0,10 eV pour un potentiel d'ionisation moyen de 10,55 eV.

Volume de rétention en chromatographie en phase vapeur des alcanes par rapport au pentane. — La population expérimentale (7) comprend 37 individus. Le recouvrement est de module C.

Les composantes de $\overrightarrow{I(m)}$ relatives au logarithme du volume de rétention sont

$$I_{A_1} = 0{,}100, \quad I_{A_3} = 0{,}180, \quad I_{A_2} = 0{,}047, \quad I_B = 0{,}012, \quad I_C = 0{,}028.$$

L'écart moyen est de 0,024 pour une grandeur moyenne du logarithme du volume de rétention de 0,630.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) J.-É. Dubois et A. Massat, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 757.

(2) J.-É. Dubois, G. Lenfant et M. Chastrette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 602.

(3) J.-É. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.

(4) R. C. Cros, J. C. Gardin et F. Lévy, *L'automatisation des recherches documentaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 115.

(5) J.-É. Dubois et D. Laurent, à paraître.

(6) K. Watanabe, T. Nakayama et J. Mohl, *Final Report on Ionization Potentials of molecules by a Photoionization Method*, december, 1959, Dept. Army No. 5 B-99-01-004, ORD TB 2-0001-OOR-1624.

(7) D. H. Desty et B. H. F. Whyman, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 322.

(Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des dérivées logarithmiques des courbes chronoampérométriques.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

On utilise le tracé expérimental des dérivées logarithmiques des courbes chronoampérométriques pour la détermination de divers paramètres électrochimiques. Ceci nécessite la détermination numérique des courbes théoriques. On étudie le cas d'un processus lent comportant deux espèces solubles.

L'exploitation des courbes chronoampérométriques pour la détermination des constantes électrochimiques d'un système a été réalisée de diverses manières ([1]). On calcule en particulier un certain nombre de paramètres du système étudié en comparant les valeurs numériques des potentiels de pic des courbes théoriques et expérimentales. On a proposé également l'étude des quantités d'électricité mises en jeu lors de l'application d'un potentiel linéaire à différentes vitesses de balayage [([2]), ([3])]. On se propose ici d'utiliser la dérivée logarithmique des courbes chronoampérométriques expérimentales et théoriques.

On peut remarquer que de nombreuses expressions analytiques des courbes chronoampérométriques peuvent s'écrire sous la forme suivante, dans le cas d'une diffusion linéaire ([1]) :

$$i = A\xi(at), \tag{1}$$

où i est le courant chronoampérométrique; A une constante qui dépend de divers paramètres, notamment du coefficient de diffusion et de la surface de l'électrode; a une constante qui vaut $a = n\mathrm{F}v/\mathrm{RT}$ pour les systèmes rapides, n étant le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction électrochimique; v la vitesse de balayage des potentiels. Pour les systèmes lents, on a pour expression $a = \alpha n_k \mathrm{F}v/\mathrm{RT}$, α est le coefficient de transfert, n_k est le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape déterminante de la réaction à l'électrode. La forme de l'équation (1) reste également valable dans de nombreux cas lorsque la réaction électrochimique est couplée avec une réaction chimique ([4]).

La dérivée logarithmique de l'équation (1) donne pour expression de a :

$$a = \frac{\xi(at)\dfrac{di}{dt}}{i\,\dfrac{d\xi(at)}{d(at)}}. \tag{2}$$

Les valeurs i et di/dt sont obtenues expérimentalement et il semblerait intéressant d'enregistrer directement la dérivée logarithmique, au lieu d'enregistrer uniquement la dérivée. Les courbes théoriques ξ et ξ' peuvent être calculées à partir de valeurs *a priori* de la variable at. On déduit de

la relation (2) la valeur de n pour les systèmes rapides, et de (αn_k) pour les systèmes lents, sans faire intervenir la valeur du coefficient de diffusion ni celle de la surface de l'électrode. Ces valeurs sont en effet bien souvent connues avec peu de précision.

Les valeurs numériques de ξ' ne sont pas calculées en général par les auteurs qui ont établi des courbes théoriques ξ. On pourra, par exemple, développer les dérivées ξ' en série en fonction de at, ou sous forme de série d'exponentielles, selon la méthode de Reinmuth ([5]). Cette dernière technique est intéressante lorsque la série converge suffisamment rapidement.

Dans le cas d'un processus lent, comportant deux espèces solubles en présence, on obtient ainsi, dans le cas d'une diffusion linéaire,

$$(3)\qquad \frac{d\xi(at)}{d(at)} = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\sqrt{\pi})^i}{\sqrt{(i-1)!}} (-1)^i i \exp\left[\left(\frac{-i\alpha n_k \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\right)\left(\mathrm{E} - \mathrm{E}^0 + \frac{\mathrm{RT}}{\alpha n_k \mathrm{F}} \ln \frac{\sqrt{\mathrm{D}a\pi}}{k_s}\right)\right],$$

où $k = k_s \exp[-(\alpha n_k \mathrm{F/RT})(\mathrm{E} - \mathrm{E}^0)]$, k est la vitesse de réaction électrochimique. La dérivée s'annule pour une valeur du potentiel $\mathrm{E}(\xi' = 0)$ donnée par la relation

$$(4)\qquad \mathrm{E}(\xi' = 0) = \mathrm{E}^0 - \left(\frac{\mathrm{RT}}{\alpha n_k \mathrm{F}}\right)(0{,}780 + \ln\sqrt{\mathrm{D}a} - \ln k_s).$$

La valeur de $\alpha\, n_k$ ayant été calculée précédemment à l'aide de la relation (2), puis celle de D à l'aide de la valeur théorique de ξ, on obtient la valeur de k_s en utilisant l'expression (4).

Lorsque l'expression du courant chronoampérométrique est obtenu sous la forme

$$i = \mathrm{A}\,\xi(f(at)),$$

on pourra également employer la dérivée logarithmique dans de nombreux cas pour la détermination de at. Ceci est utilisable, par exemple, lors du dépôt d'une substance insoluble ([1]) où l'on obtient $f(at) = (at)^{1/2}$.

(*) Séance du 10 juillet 1967.

([1]) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience Publishers, 1954.
([2]) J. H. Christie, G. Lauer et R. A. Osteryoung, *J. Electroch. Soc.*, 111, 1964, p. 1420.
([3]) R. A. Osteryoung, G. Lauer et F. G. Anson, *Anal. Chem.*, 34, n° 13, 1962, p. 1833.
([4]) R. S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, n° 4, 1964, p. 706.
([5]) W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1446.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à la connaissance des eutectiques fer-carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Ruth** et **Michel Turpin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les compositions eutectiques des alliages binaires Fe-C et Fe-Fe_3C ont été déterminées directement par la méthode de la zone fondue. L'eutectique métastable solidifié unidirectionnellement présente une structure lamellaire normale.

Nous avons déjà appliqué la méthode de la zone fondue pour déterminer d'autres compositions eutectiques binaires ([1]). Le diagramme d'état fer-carbone reste mal connu au voisinage des compositions eutectiques en raison de la difficulté à solidifier dans le système stable fer-graphite et du caractère métastable du système fer-carbone. Nous avons pu distinguer

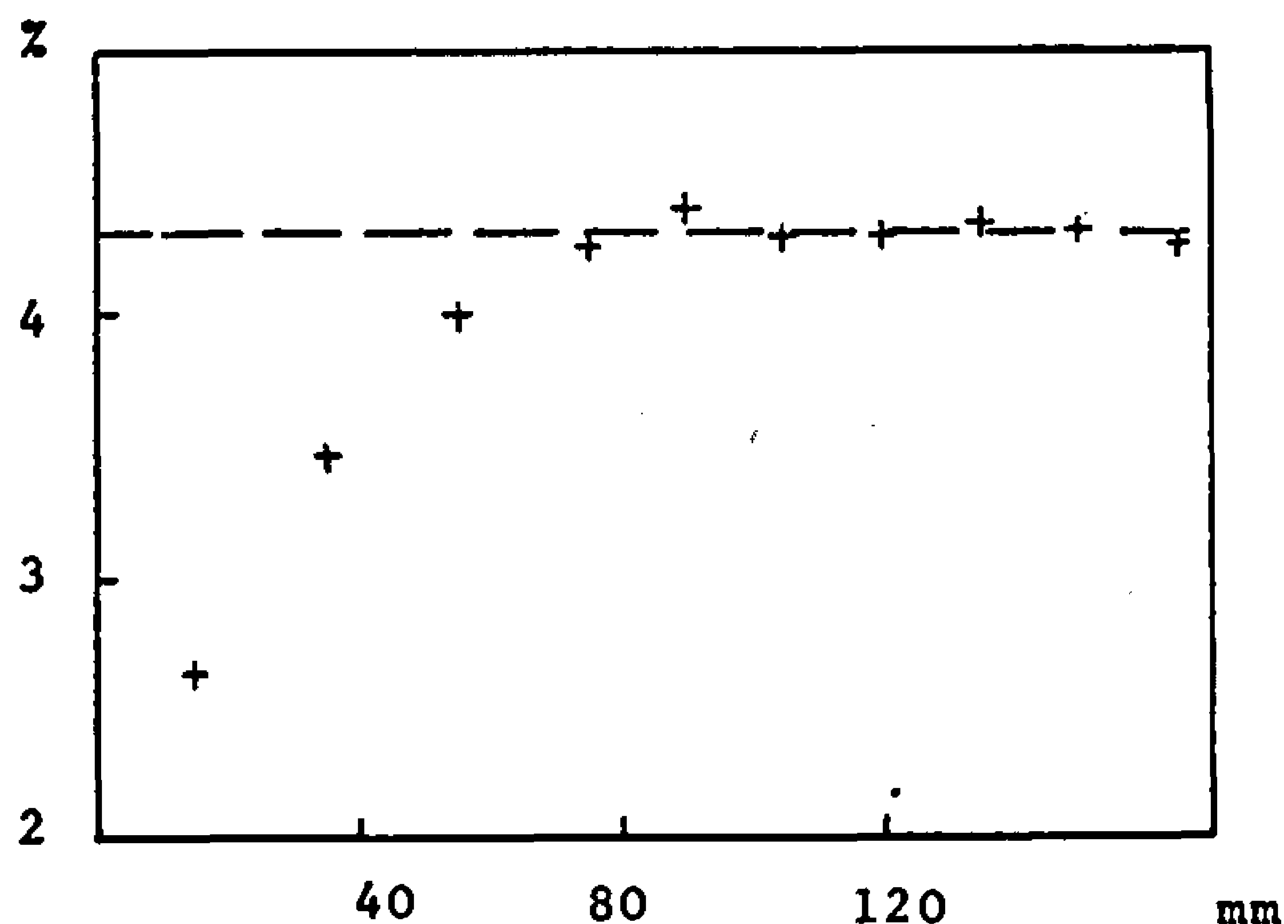


Fig. 1. — Alliage Fe-Fe_3C.
Distance à la tête du barreau.

les deux systèmes en déplaçant une zone fondue très lentement pour l'eutectique stable et assez rapidement pour le métastable.

Nous avons utilisé un alliage hypoeutectique à 3,5 % de carbone élaboré à partir de matériaux purs (fer électrolytique à 99,93 % de fer, graphite à moins de 10.10^{-6} de cendres). Nous avons effectué sept passages de zone fondue le long de barreaux de cet alliage, en nacelles d'alumine, sous atmosphère d'argon purifié.

Une vitesse de déplacement de la zone de 60 mm/h suffisait à assurer une solidification lédéburitique. Le palier de teneur finale en carbone observé en queue de barreau (*fig.* 1) permet de conclure à une composition de $4,32 \pm 0,03$ % de carbone pour l'eutectique Fe-Fe_3C.

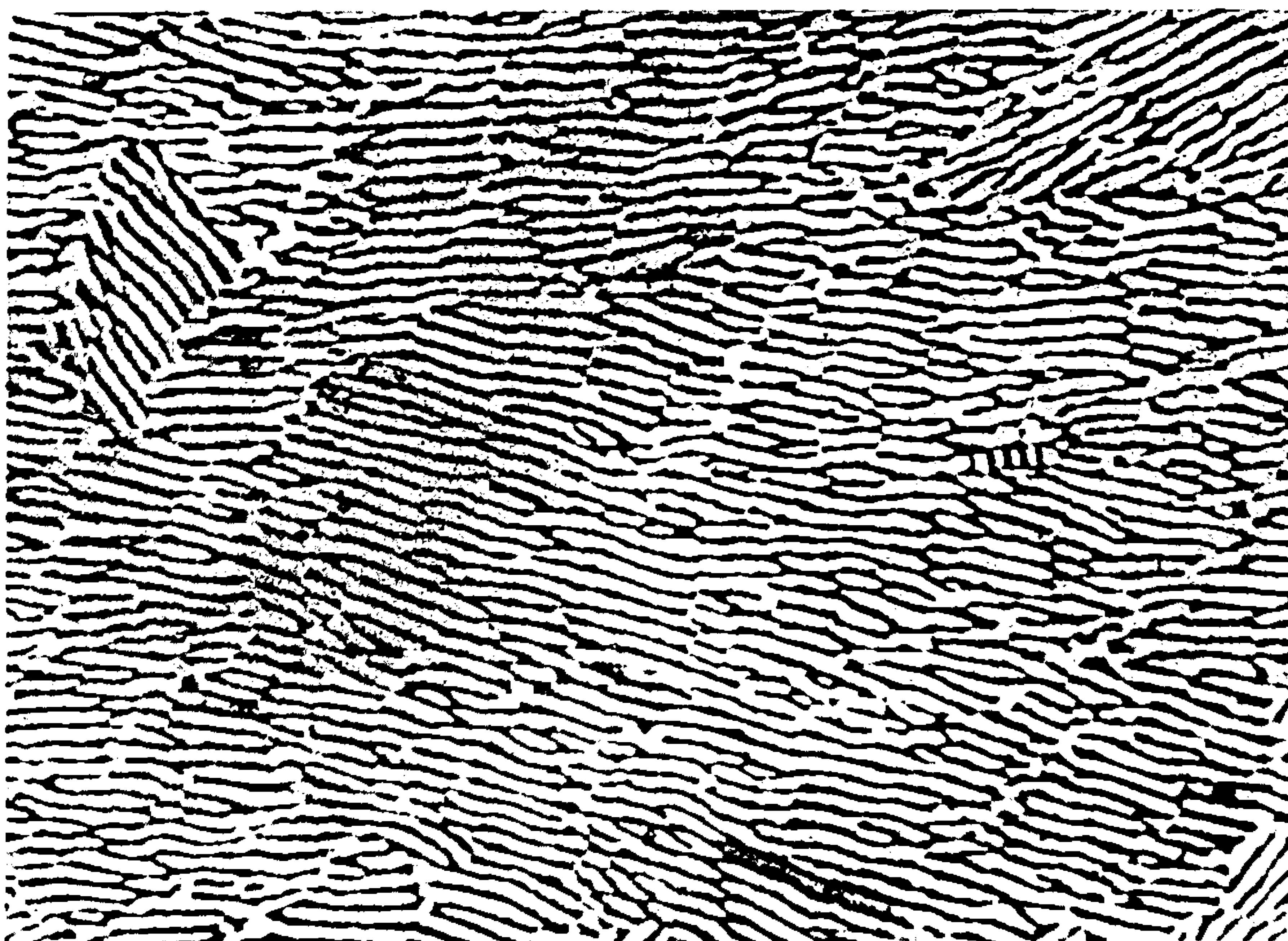


Fig. 2. — Alliage Fe-Fe_3C. Coupe transversale. (G × 500.)

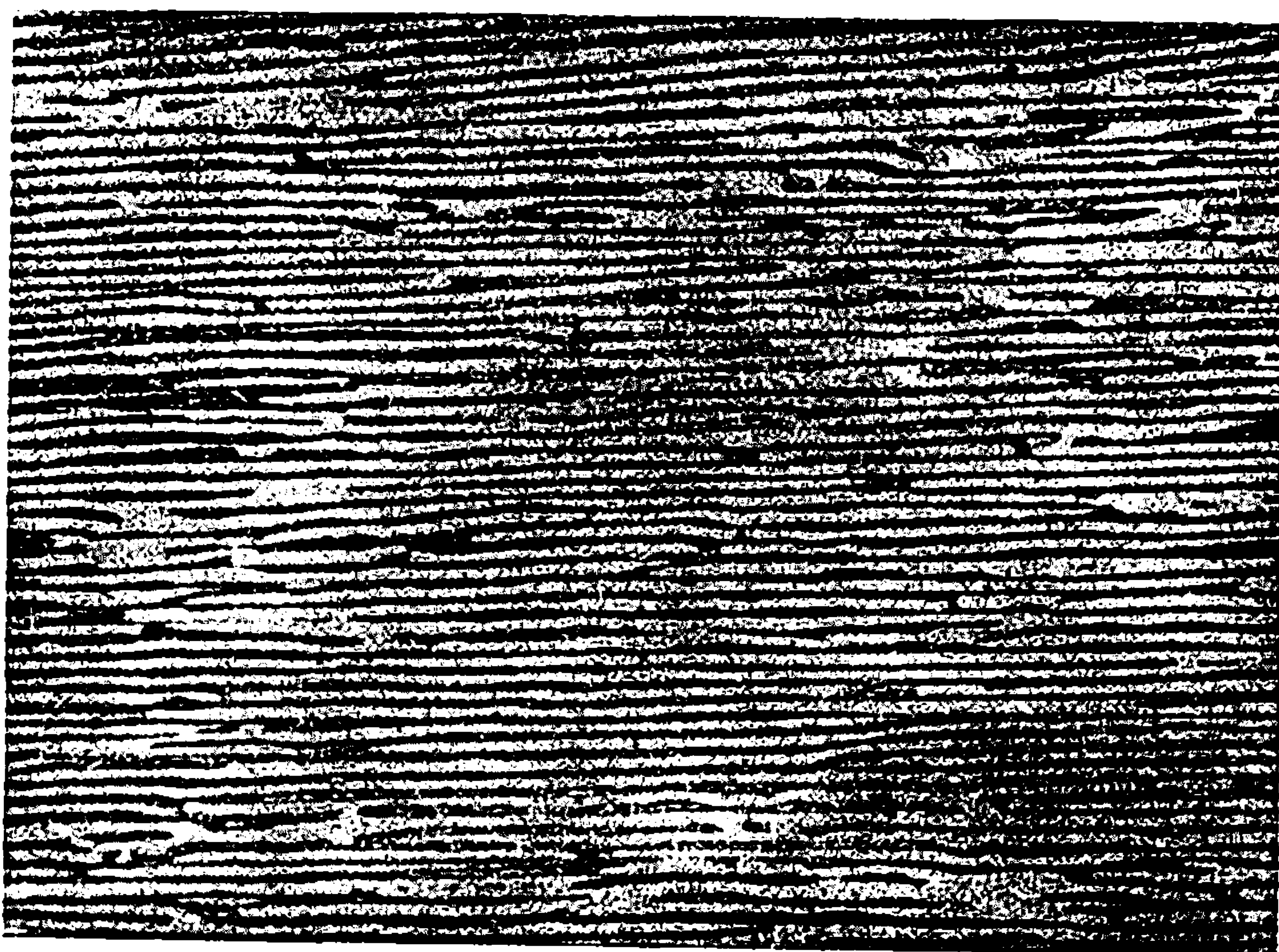


Fig. 3. — Alliage Fe-Fe_3C. Coupe longitudinale. (G × 500.)

Nous avons obtenu de la même façon la composition de l'eutectique Fe-C, soit 4,28 % de carbone, moyenne de plusieurs résultats; en effet, la détermination de la teneur en carbone d'un alliage graphitique est imprécise et nous avons réalisé trois expériences pour disposer d'une valeur moyenne.

Ces deux résultats sont compatibles avec les températures eutectiques actuellement admises et le tracé du liquidus hypoeutectique.

Plusieurs auteurs [(2), (3)] ont déjà observé la tendance à une structure lamellaire de l'eutectique austénite-cémentite solidifiée unidirectionnellement. Nous avons déplacé un interface solide-liquide plan, à vitesse constante, dans un alliage fer-carbone eutectique. La structure lamellaire obtenue (*fig.* 2 et 3), très régulière à faible vitesse de solidification, est analogue à celle des autres alliages eutectiques à fraction volumique des phases présentes voisine de 0,5. En effet, la fraction volumique de cémentite à la solidification est 0,48.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) J. C. Ruth et M. Turpin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 928.

(2) M. P. Wilkinson et A. Hellawell, *B.C.I.R.A. Journal*, 11, n° 4, 1963, p. 439-450.

(3) R. J. Brigham, G. R. Purdy et J. S. Kirkaldy, *Crystal Growth*, Pergamon Press, 1967, p. 161-169.

(*Laboratoire de Génie métallurgique,*
École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *L'aspect électromagnétique des oscillations longitudinales induites par la magnétostriction (l'effet Procopiu dans une éprouvette ferromagnétique libre à chaque extrémité).* Note (*) de MM. **Bernhard F. Rothenstein** et **Anton Policec**, présentée par M. Georges Chaudron.

Smith, Gazey et Black ont montré qu'une éprouvette ferromagnétique avec une extrémité libre, placée dans un champ magnétique longitudinal H_y et dans un champ magnétique circulaire alternatif H_x, exécute des oscillations d'amplitude constante (1). Nous avons montré que le phénomène est accompagné par l'induction d'une force électromotrice dans une bobine

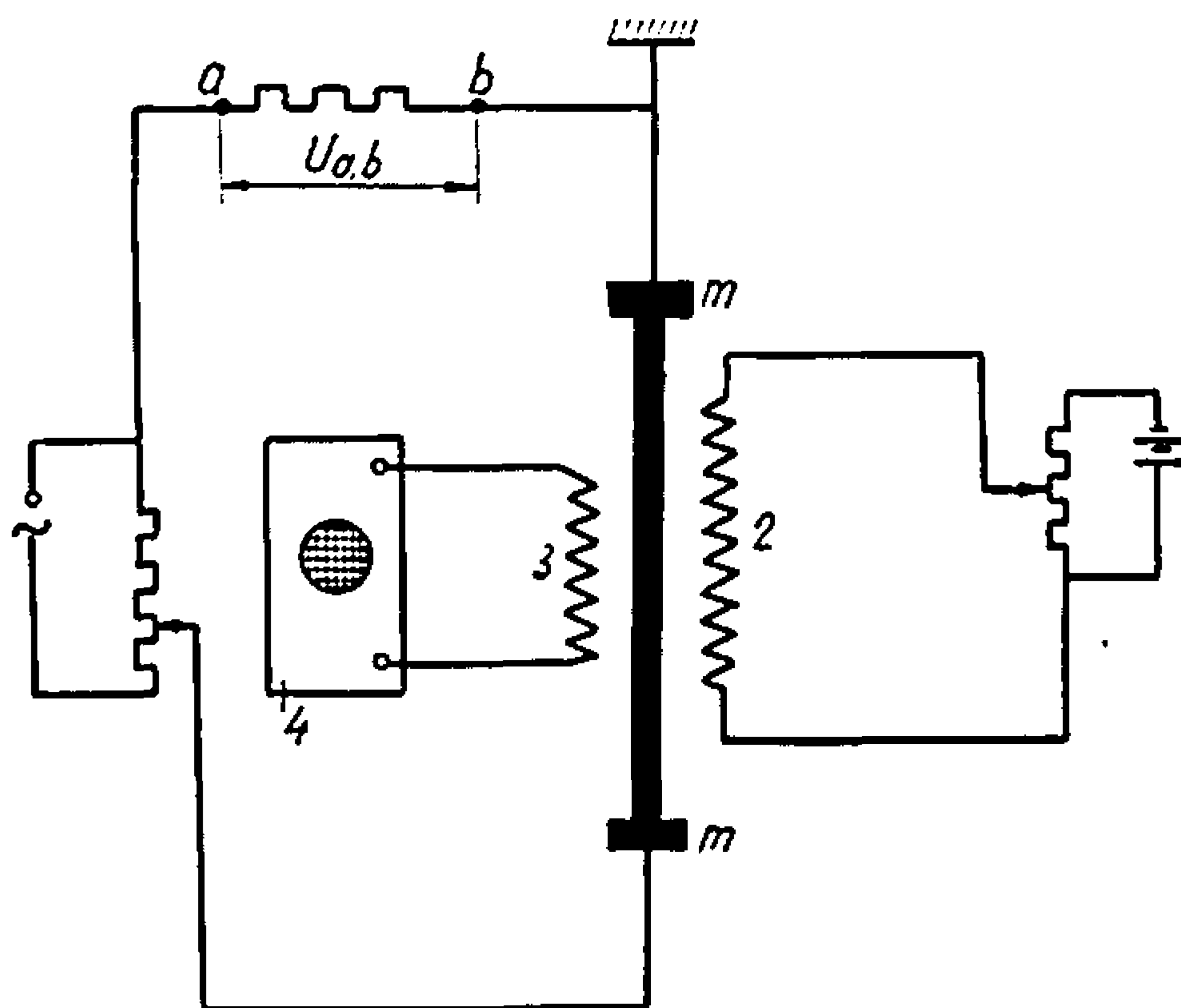


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

1. Éprouvette ferromagnétique étudiée;
2. Bobine d'aimantation;
3. Bobine;
4. Oscillographe cathodique.

qui entoure l'éprouvette. La forme de la force électromotrice induite est, dans ce cas, essentiellement différente de celle obtenue avec la même éprouvette fixée à chaque extrémité (2).

Nous montrons dans la présente Note que l'éprouvette exécute aussi des oscillations longitudinales. L'amplitude de ces oscillations passe par un maximum pour une certaine valeur de la fréquence de H_x.

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure 1. L'éprouvette ferromagnétique 1 est suspendue en position verticale par le fil qui assure la liaison électrique avec la source de courant alternatif. Elle porte les masses *m* suffisamment grandes pour que l'amplitude des oscillations de ses extrémités soit négligeable.

La force électromotrice induite dans la bobine 3 est utilisée comme déflection verticale d'un oscillographe cathodique 4. La tension $U_{a,b}$ en

phase avec l'intensité du champ magnétique circulaire assure la déflection horizontale. L'éprouvette utilisée est un fil de cuivre (diamètre 1,1 mm, longueur 20 cm) couverte par électrolyse d'une couche de Ni-Fe (10 % Fe) (30 μm en épaisseur).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2. Les oscillogrammes ont été obtenus avec la même valeur de H_y et de l'amplitude de H_x, pour différentes valeurs de la fréquence de H_x.

On constate que la force électromotrice E_i induite dans la bobine 3 a une fréquence deux fois plus grande que la fréquence de H_x. E_i passe par un maximum pour une certaine valeur de la fréquence de H_x. Les relations de phase entre E_i et H_x varient aussi avec la fréquence de H_x. L'angle de déphasage entre H_x et E_i varie entre 0 et 90°.

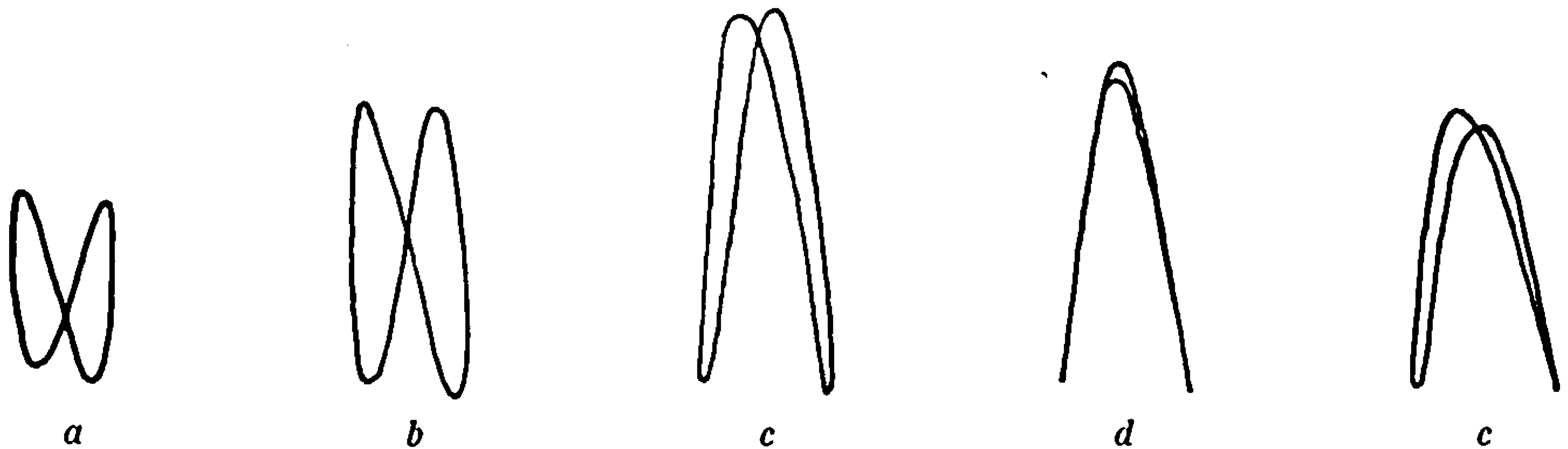


Fig. 2. — La force électromotrice induite dans la bobine 3 en fonction de l'intensité du champ magnétique circulaire.

H_y = 30 Oe. Amplitude de l'intensité du champ magnétique circulaire, $H_{0,x}$ = 14 Oe. Fréquence du champ magnétique circulaire : *a*, 20 kHz; *b*, 23 kHz; *c*, 24 kHz; *d*, 24,5 kHz; *c*, 25 kHz.

La fréquence qui assure le maximum de E_i est une fonction de H_y et de l'amplitude de H_x, grâce aux phénomènes magnétoélastiques qui ont lieu dans l'éprouvette oscillante.

On constate que dans le phénomène étudié, le vecteur d'aimantation exécute seulement des rotations continues. L'étude des relations entre la forme de la force électromotrice induite et les facteurs qui caractérisent l'anisotropie magnétique de l'éprouvette fera l'objet d'une autre Note.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) I. R. SMITH, B. K. GAZEY et J. L. BLACK, *J. Sc. Instrum.*, 43, 1966, p. 251.

(2) B. F. ROTHENSTEIN, A. POLICEC, M. LUPULESCU et C. ANGHEL, *Phys. stat. sol.*, 21, 1967.

Laboratoire de Physique, Institut Polytechnique de Timişoara, République Socialiste de Roumanie.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la viscosité non newtonienne des solutions de macromolécules en chaînes.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Solution plus complète de l'équation de diffusion pour le modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne. Possibilité de mettre en évidence le rôle de cette dernière par des mesures aux gradients de vitesse moyens dans des solvants de différentes viscosités.

La viscosité η d'une solution diluée de macromolécules en chaînes est généralement une fonction du gradient de vitesse G de l'écoulement; une telle solution est donc non newtonienne.

Il faut rappeler qu'à gradient faible la chaîne peut présenter dans l'écoulement deux comportements différents résultant de l'existence de barrières de potentiel intramoléculaires limitant la libre rotation des segments sur leurs cônes de valence. Dans le langage simplifié des théories à un seul temps de relaxation [(1), (2)], les barrières de potentiel étant représentées phénoménologiquement par une « viscosité interne », les deux comportements sont décrits de la manière suivante :

1. La viscosité interne est grande (ou la viscosité η_0 du solvant est petite). Les configurations non sphériques ont alors une durée de vie τ_d longue devant le temps d'établissement τ_0 de l'orientation par l'écoulement, et ce dernier phénomène prédomine; lorsque la viscosité interne est très grande les différentes configurations se comportent à la limite comme si elles étaient rigides (1).

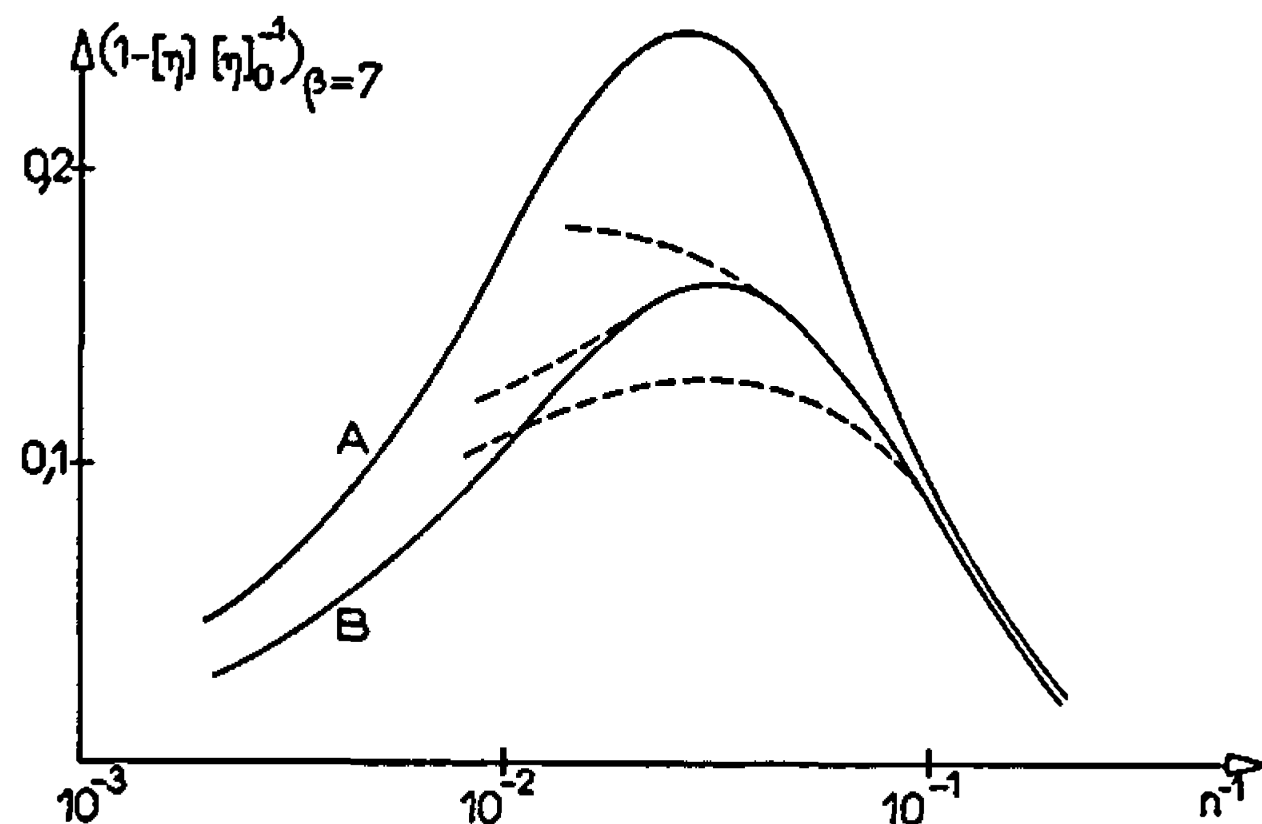
2. Lorsque la viscosité interne n'est pas trop grande (ou la viscosité du solvant pas trop petite), cas que l'on appelle celui des « petites viscosités internes », les configurations non sphériques ont au contraire une durée de vie assez courte pour être négligées. Un effet de déformation prédomine alors, la viscosité interne jouant d'ailleurs toujours un rôle important (2), notamment dans le comportement de l'angle d'extinction de la biréfringence d'écoulement aux faibles gradients.

Enfin, rappelons qu'il est possible de distinguer les deux situations 1 et 2 par des mesures de l'angle d'extinction en utilisant des solvants de différentes viscosités [(2), (3)], ce qui a pour effet de modifier le rapport τ_d/τ_0.

On s'intéresse ici à la décroissance initiale de la viscosité de la solution en fonction de G dans un domaine de gradients qu'il est commode d'appeler celui des « gradients moyens » (*cf.* ci-dessous). Il est permis de penser qu'il est encore possible aux gradients moyens de distinguer pour chaque macromolécule, selon la valeur de η_0, des domaines de grandes et petites viscosités internes, et que ceux-ci coïncident approximativement avec les domaines qu'on déduit des mesures d'angles d'extinction aux faibles gradients. On doit par conséquent s'attendre, d'après les résultats de

ces mesures, à ce que le polystyrène montre toujours le comportement d'une molécule de petite viscosité interne [(²), (³)], tandis que le comportement du polyméthacrylate de méthyle soit, selon la valeur de η_0, celui d'une molécule de grande ou de petite viscosité interne (⁴). Notre objectif est ici de contribuer à la compréhension de l'effet non newtonien lorsque la viscosité interne est petite (mais pas nécessairement très petite).

On sait que la théorie de Zimm (⁵) fondée sur le modèle à sous-chaînes gaussiennes de Rouse, lequel possède un spectre de temps de relaxation mais pas de viscosité interne, ne fournit pas d'effet non newtonien. Un tel effet est par contre obtenu à l'aide d'un modèle à sous-chaînes gaussiennes doué de viscosité interne [(⁶), (³)], et les résultats montrent que, tout comme dans le cas de la biréfringence d'écoulement, les mesures



dans des solvants de différentes viscosités constituent un critère décisif pour la vérification de la théorie.

Mais d'autres causes sont susceptibles de conduire aussi à un effet non newtonien :

a. Par suite de la déformation de la chaîne dans l'écoulement et de l'accroissement des distances mutuelles des chaînons, les interactions hydrodynamiques entre ces derniers sont des fonctions décroissantes de G. Ces variations font que η peut, dans certains cas, passer par un minimum lorsque G devient très grand [(⁷), (⁸)].

b. L'accroissement des distances mutuelles des chaînons en fonction de G produit une diminution de l'effet de volume exclu (⁹).

c. Enfin la non-linéarité des tensions dans les sous-chaînes pourrait également intervenir aux grandes déformations (¹⁰).

Les résultats théoriques qui suivent permettront d'interpréter des mesures dont il sera rendu compte prochainement. Le point de départ est l'équation de diffusion antérieure (⁶). On ne tient pas compte, par conséquent, des trois causes mentionnées en *a*, *b*, *c*, ci-dessus. On avait précédemment fait le choix $\Omega = -G/2$ de la vitesse de rotation Ω de la molécule, ce qui avait permis de calculer la pente initiale tg α de la courbe d'extinction, et d'obtenir, de plus, une solution analytique de l'équation

de diffusion. Mais, lorsque G n'est pas infiniment petit, il faut tenir compte des variations de Ω/G avec G, ce qui a été possible maintenant, grâce à une calculatrice électronique.

Par contre on a négligé les fluctuations de Ω à G donné, c'est-à-dire qu'on a remplacé Ω par sa moyenne $\langle \Omega \rangle$ sur toutes les configurations. Cette manière de faire est certainement en défaut lorsque l'effet d'orientation prédomine, mais on vient de préciser qu'on envisage ici, au contraire, la situation où la déformation des molécules est importante. L'expression antérieure de Ω [6] se simplifie, et l'on obtient l'équation implicite suivante pour $\varepsilon = -\langle \Omega \rangle G^{-1}$:

$$(1) \qquad \varepsilon\beta^2 \sum_{p=1}^{N} \left[\frac{1}{\Lambda_p^2} \frac{1 + n\alpha_p \Lambda_p}{\Lambda_p + 4\varepsilon n \alpha_p \beta^2 (1 + \varepsilon n \alpha_p \Lambda_p)} \right] + \varepsilon = \frac{1}{2},$$

où $\Lambda_p = \lambda_p \sum_{p=1}^{N} \lambda_p^{-1}$, les λ_p étant des valeurs propres connues; N est le nombre de sous-chaînes; $\alpha_p = (6\pi^2 p)^{-1}$; $\beta = GM[\eta]_0 \eta_0/(RT)$, où M est la masse moléculaire, $[\eta]_0$ la viscosité intrinsèque à gradient nul et R la constante des gaz; $n = N_A \mathcal{F} L_0^2/(M[\eta]_0 \eta_0)$, où N_A est le nombre d'Avogadro, $\mathcal{F}$ le coefficient de viscosité interne et L_0^2 l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne quand $G = 0$.

Lorsque G (et β) tendent vers l'infini, ε tend soit vers une limite finie, soit vers zéro, selon que la paramètre de viscosité interne sans dimensions n est respectivement supérieur ou inférieur à une limite n_l voisine de 26 ou de 15 selon que les interactions hydrodynamiques sont faibles ou fortes. Lorsque $n < n_l$, pour $\beta \to \infty$, $\varepsilon \to 0$ mais $\varepsilon\beta^2$ reste fini, de sorte que $\langle \Omega \rangle \to 0$, comme conséquence de l'extension à l'infini des chaînes dans la direction de l'écoulement. Bien entendu, la non-linéarité des tensions dans les sous-chaînes, négligée ici, s'y oppose. De toutes façons, le modèle n'a de sens, à notre avis du moins, que si les différentes sommes convergent assez vite pour que les résultats soient indépendants du nombre de sous-chaînes N dès que celui-ci dépasse une limite N_l de l'ordre de 1/100 du degré de polymérisation Z. Cette dernière condition impose pour chaque valeur de n et de Z une limite supérieure β_l à β.

Les valeurs $\varepsilon(\beta, n)$, ainsi que les limites $\beta_l(n)$ pour $Z = 160$ ont été déterminées à partir de l'équation (1) sur la machine « I.B.M. 360 » modèle 40 du Centre de Recherches nucléaires par M. Y. Roy du Centre de Calcul électronique.

D'autre part, la nouvelle expression de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est

$$(2) \qquad \frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 + (1 - 2\varepsilon) \sum_{p=1}^{N} \frac{\alpha_p}{1 + n\alpha_p \Lambda_p} - 4\varepsilon n \beta^2 \sum_{p=1}^{N} \frac{\alpha_p}{\Lambda_p [\Lambda_p + 4\varepsilon n \alpha_p \beta^2 (1 + \varepsilon n \alpha_p \Lambda_p)]}.$$

Le réseau $[\eta][\eta]_0^{-1}(\beta, n)$ a le même aspect qu'autrefois [3], mais les différences quantitatives sont notables. Sur la figure on a porté $1 - [\eta][\eta]_0^{-1}$

en fonction de n^{-1} dans les deux cas où les interactions hydrodynamiques sont faibles (A) et fortes (B) pour $\beta = 7$, valeur qui caractérise ce que nous entendons par « gradients moyens ».

On a souligné que la théorie sous-estime l'orientation des particules par l'écoulement aux grandes valeurs de *n*. Sans pouvoir préciser davantage, il est à présumer que le tracé devrait en conséquence être modifié de l'une des trois manières représentées en pointillé sur la figure. D'autre part, les effets *a*, *b*, *c*, négligés ici, font que $1-[\eta][\eta]_0^{-1}$ ne tend pas vers zéro avec la viscosité interne, donc lorsque $n^{-1}\to\infty$. Néanmoins, dans des cas favorables, il doit être possible de déceler un maximum de l'effet non newtonien par des mesures dans des solvants de différentes viscosités.

L'observation de ce maximum, qui doit se présenter pour *n* voisin de 36, pourrait conduire à des conclusions d'autant plus significatives qu'il est caractéristique de l'effet de la viscosité interne, et que la valeur de *n* peut être déterminée de manière indépendante par des mesures d'angle d'extinction aux faibles gradients de vitesse dans des solvants de différentes viscosités.

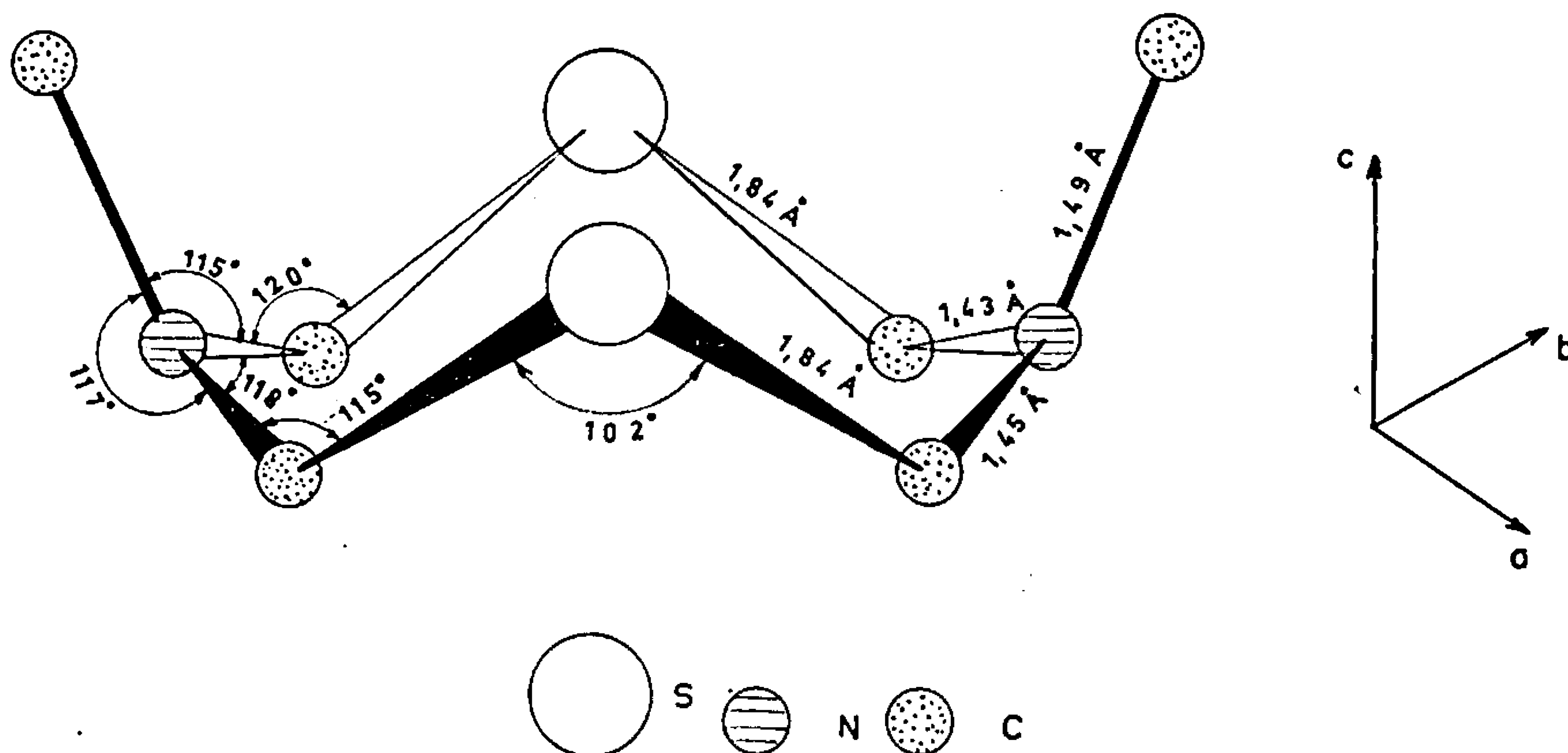
(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) W. Kuhn et H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1533; 29, 1946, p. 71.
(2) R. Cerf, *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 59 et 85.
(3) R. Cerf, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 1, 1959, p. 383.
(4) V. N. Tsvetkov et V. P. Budtov, *Vysokomol. Soyed.*, 6, 1964, p. 1209.
(5) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 269.
(6) R. Cerf, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 122.
(7) A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1799.
(8) C. Wolff, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1364.
(9) M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 793.
(10) C. Reinhold et A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4333.

(*Laboratoire d'Acoustique moléculaire,*
3, *rue de l'Université,*
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique de la diméthyl-3.7 dithia-1.5 diaza-3.7 cyclooctane*, $C_6H_{14}N_2S_2$. Note (*) de MM. **Daniel Grandjean** et **André Leclaire**, présentée par M. Jean Wyart.

La diméthyl-3.7 dithia-1.5 diaza-3.7 cyclooctane présente un spectre de résonance magnétique nucléaire compatible avec les structures « couronne » ou « chaise-bateau » ([1]). Afin de déterminer la structure moléculaire de ce composé, nous en avons entrepris l'étude radiocristallographique. Les cristaux nécessaires à cette étude nous ont été fournis par J. M. Lehn et F. G. Ridell.



L'étude aux rayons X, réalisée à la radiation du cuivre ($\lambda_{CuK_\alpha} = 1,5418$ Å) conduit aux résultats suivants :

$C_6H_{14}N_2S_2$: M = 178,3 ; orthorhombique ;
$a = 12,86$, $b = 25,96$, $c = 5,28$ Å,
$d_0 = 1,32$, $Z = 8$, $d_c = 1,34$.
Groupe spatial F*dd*2 (n° 43).

Les intensités de 192 réflexions indépendantes, non nulles, enregistrées sur rétigraphe à la longueur d'onde du cuivre, ont été mesurées par microdensitométrie.

La molécule $C_6H_{14}N_2S_2$ est située sur l'axe binaire. Les coordonnées du soufre ont été déterminées par une analyse de la fonction de Patterson, les coordonnées des autres atomes selon la méthode de l'atome lourd. L'hypothèse de structure a été affinée selon une méthode de moindres carrés ([2]) jusqu'à une valeur du coefficient de reliabilité R égale à 0,120.

La molécule $C_6H_{14}N_2S_2$ présente la structure type « couronne » et est représentée sur la figure.

Les deux distances caractéristiques soufre-carbone sont chacune égales à 1,84 Å, les distances azote-carbone étant respectivement égales à 1,43, 1,45 et 1,49 Å, cette dernière distance correspondant à l'atome de carbone du groupement CH_3.

Le calcul des écarts type sur les positions atomiques et les longueurs de liaison est actuellement en cours.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) J. M. Lehn et F. G. Ridell, *Chem. Commun.*, 1966, p. 803.

(2) D. Grandjean et R. Strosser, Notice interne à la Faculté des Sciences de Strasbourg, 1965.

(*Laboratoire de Cristallochimie, associé au C. N. R. S.*, E. R. A. n° 8, *Institut de Chimie*, 1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'hexachloroantimonate d'acétyle*, $SbCl_5.CH_3COCl$. Note (*) de MM. **Jean-Marie Le Carpentier** et **Raymond Weiss**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hexachloroantimonate d'acétyle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *I mm* 2. Le composé est formé d'ions halogénés $SbCl_6^-$ et d'ions oxocarbonium CH_3CO^+.

Les études effectuées sur les composés d'addition, intermédiaires des réactions de Friedel et Crafts, ont été récemment résumées dans un Ouvrage édité par G. Olah [1]. Les structures cristallines définitivement établies, de ces composés, sont rares. Seule, la structure du tétrachloroaluminate de benzoyle, $AlCl_3.C_6H_5COCl$, a fait l'objet d'une description détaillée [2], celles de $SbF_5.CH_3COF$ et $SbCl_5.C_6H_5COCl$ ont fait, chacune, l'objet d'une publication préliminaire [[3], [4]].

Les renseignements structuraux obtenus, par spectrométrie infrarouge [[5], [6]], par conductimétrie [7] et par les études cristallographiques [[2], [3], [4]] montrent que ces composés intermédiaires existent sous deux formes : les composés moléculaires, comportant une liaison covalente « donneur-accepteur », et les composés ioniques contenant des ions oxocarbonium (RCO^+) associés à des ions halogénés MX_n^-.

Afin de préciser la nature et la stéréochimie de ces composés, nous avons entrepris une étude cristallographique des composés d'addition formés par SbF_5 et $SbCl_5$ avec les halogénures d'acides aliphatiques et aromatiques. La présente Note rend compte des résultats partiels obtenus dans l'étude de la structure cristalline de l'hexachloroantimonate d'acétyle.

Tableau I.

Valeurs des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope.

Atome.	Position.	Symétrie.	*x*.	*y*.	*z*.	B(Å²).
Sb	*a*	*mm*	0	0	0	2,2
Cl_1	*a*	*mm*	0	0	0,2959	4,1
Cl_2	*a*	*mm*	0	0	—0,2958	4,0
Cl_3	*c*	*l*	0,2361	0,1826	0	3,9
C_1	*b*	*mm*	0	0,5	—0,1482	4,8
C_2	*b*	*mm*	0	0,5	0,0246	3,5
O	*b*	*mm*	0	0,5	0,1673	4,7

$SbCl_5.CH_3COCl$ a été préparé [8] par action du chlorure d'acétyle sur le pentachlorure d'antimoine en solution dans le chloroforme. Des cristaux

uniques, très sensibles à l'action de l'humidité, ont été obtenus sous forme de prismes incolores par recristallisation lente en atmosphère sèche, à partir d'une solution dans le chloroforme.

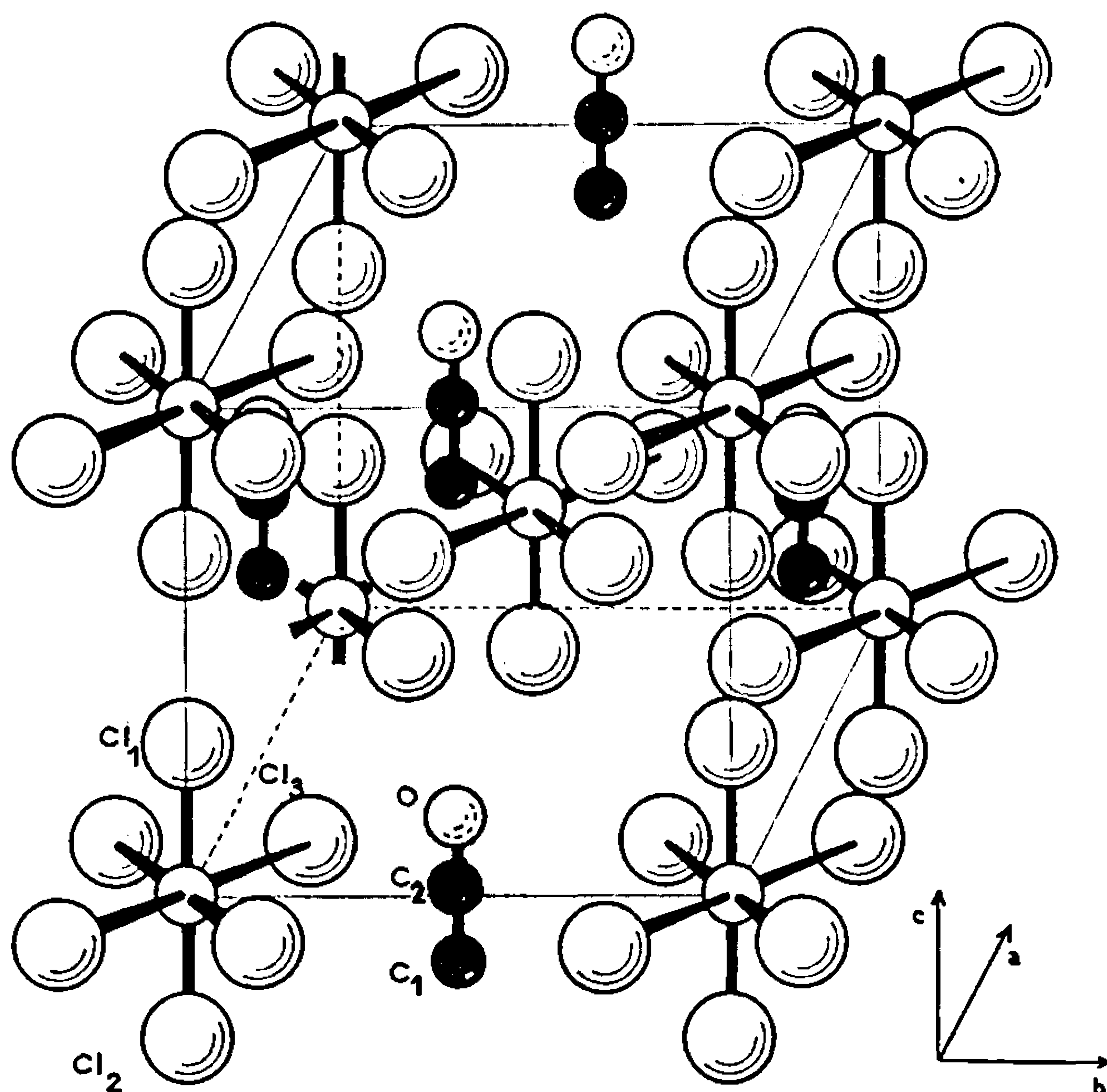
Les données cristallographiques trouvées pour ce composé sont :

— système orthorhombique :

$$a = 7,157 \pm 0,007 \text{ Å}, \quad b = 9,098 \pm 0,009 \text{ Å},$$
$$c = 8,013 \pm 0,008 \text{ Å}, \quad \lambda \text{ Mo K}_\alpha = 0,71069 \text{ Å};$$

— deux unités $SbCl_5.CH_3COCl$ par maille : densité observée, 2,28; densité calculée, 2,402;

— groupe spatial I *mm* 2.



Les extinctions systématiques observées ($h + k + l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux : I *mmm*, I *mm* 2 et I 222. Aucun de ces groupes n'est compatible avec une structure moléculaire ordonnée comportant deux molécules par maille. Seul, le groupe I *mm* 2 est compatible avec une structure ionique comportant deux ions $SbCl_6^-$ et CH_3CO^+. Toutefois, pour décrire la structure dans ce groupe, il faut admettre une répartition non ordonnée des atomes d'hydrogène du groupement CH_3CO^+ (rotation de CH_3— autour de l'axe C—C—O).

Les intensités diffractées par un cristal unique, de dimensions : 0,25 × 0,25 × 0,40 mm, scellé dans un capillaire en verre de Lindemann,

ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre « Pailred » (rayonnement K_α du molybdène). Les effets de l'absorption n'ont pas été corrigés ($\mu.R < 0,5$).

La fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène. Les coordonnées atomiques obtenues à partir de la fonction de Patterson ont été affinées à l'aide de la fonction différence, et selon une méthode de moindres carrés en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope trouvées après affinement. Le facteur R correspondant, portant sur l'ensemble des 460 réflexions indépendantes mesurées, est de 0,087.

L'hexachloroantimonate d'acétyle présente à l'état solide une structure ionique : $SbCl_6^- CH_3CO^+$. La figure 1 représente la distribution des ions $SbCl_6^-$ et CH_3CO^+ dans la maille période. Le tableau II indique les valeurs trouvées pour les distances interatomiques dans ces ions ainsi que les écarts types correspondants, calculés par la méthode de Cruickshank ([3]).

TABLEAU II.

Distances interatomiques et écarts types trouvés dans les ions $SbCl_6^-$ *et* CH_3CO^+.

Liaison.	d (Å).	σ (Å).
$Sb—Cl_1$	2,371	0,004
$Sb—Cl_2$	2,370	0,004
$Sb—Cl_3$	2,369	0,006
$C_1—C_2$	1,38	0,02
$C_2—O$	1,14	0,02

Les deux atomes de carbone et l'atome d'oxygène de CH_3CO^+ sont alignés. La distance oxygène carbone de 1,14 Å, proche de celle de 1,128 Å trouvée dans l'oxyde de carbone C=O, est nettement plus petite que la distance C=O de 1,20 Å intervenant dans les aldéhydes et cétones. La distance C—C de 1,38 Å, est plus courte que celle trouvée dans les composés isoélectroniques de l'ion CH_3CO^+ : $CH_3—C\equiv N$ et $CH_3—C\equiv CH$ (1,46 Å).

Les valeurs des distances C—C et C—O trouvées pour l'ion CH_3CO^+ dans $SbCl_6^- CH_3CO^+$ sont très voisines de celles signalées dans $SbF_6^- CH_3CO^+$ ([2]). Cependant, l'hexachloroantimonate d'acétyle et l'hexafluoroantimonate d'acétyle ne sont pas isotypes.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

([1]) G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and related reactions*, Interscience, New York, 1963.
([2]) S. E. RASMUSSEN et N. C. BROCH, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1351.
([3]) F. PETER BOER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1572.
([4]) R. WEISS et B. CHEVRIER, *Chem. Commun.*, 1967.

(5) G. A. OLAH, S. J. KUHN et S. M. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1966, p. 4571 et 4581.
(6) B. P. SUSZ, et J. J. WUHRMANN, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 722 et 971; D. COOK, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 48.
(7) F. SEEL, J. NOGRADI et R. POSSE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 269, 1952, p. 197.
(8) H. MEERWEIN et H. MAIER-HÜSSER, *J. prakt. Chem.*, 134, 1932, p. 68.
(9) D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 65.

(*Laboratoire de Cristallochimie associé au C. N. R. S.*, E. R. A. n° 8, *Institut de Chimie*, 1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques oxydes doubles de potassium et de lanthanides de formule* $KLnO_2$, *à structure* $NaFeO_2\alpha$. Note (*) de

MM. **Robert Clos**, **Michel Devalette**, **Paul Hagenmuller**, **Rudolf Hoppe** et Mme **Élisabeth Paletta**, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit une méthode de préparation de composés de type $KLnO_2$(Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), à structure $NaFeO_2\alpha$. On donne les caractères cristallographiques des phases obtenues.

Quelques composés oxygénés ternaires contenant le potassium et des lanthanides au degré d'oxydation 4 ont été préparés par R. Hoppe : $K_2TbO_3\alpha$, de type NaCl, K_2CeO_3, K_2PrO_3 et K_2TbO_3, qui possèdent la structure Li_2SnO_3 [(1), (2)]. Mais il semble que le seul oxyde ternaire de potassium et de lanthanide trivalent connu jusqu'ici était $KTbO_2$, obtenu par E. Paletta et R. Hoppe; il possède la structure $NaFeO_2\alpha$ (2).

L'objet de cette Note est une étude d'ensemble des composés de formule générale $KLnO_2$ dans lesquels Ln représente un lanthanide de degré d'oxydation 3 (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb). Nous y avons ajouté les résultats relatifs à $KErO_2$ obtenus par E. Paletta et R. Hoppe.

Le mode de préparation utilisé est l'action de l'oxyde normal de potassium K_2O sur les sesquioxydes de terres rares préalablement calcinés à 850°C. Le mélange réactionnel est introduit dans un creuset en argent, qui est lui-même placé dans un tube en verre pyrex qui est alors scellé sous vide. Chauffé 24 h à 550°C, le mélange des oxydes est broyé en mortier d'alumine, puis recuit à la même température pendant 48 h :



$$Ln_2O_3 + K_2O \rightarrow 2\,KLnO_2.$$

Les produits de réaction, de couleur blanche, très hygroscopiques, sont manipulés sous atmosphère d'argon. Avec l'eau la réaction est exothermique; elle mène à une hydrolyse totale même à froid.

TABLEAU I.

Ln.	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.	V(Å³).
La.......	3,70	$18,7_1$	5,06	221,8
Nd......	3,59	$18,6_5$	5,19	208,2
Sm......	3,55	$18,5_5$	5,23	202,5
Eu.......	3,53	$18,5_8$	5,26	200,5
Gd.......	3,51	$18,6_2$	5,30	198,7
Tb.......	3,49	$18,6_1$	5,32	196,3
Dy......	3,47	$18,5_7$	5,35	193,6
Ho......	3,45	$18,5_7$	5,38	191,4
Er.......	3,43	$18,5_8$	5,41	189,3
Yb......	3,39	$18,4_9$	5,45	184,0

TABLEAU II.

Ln.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	Ln.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$
La.......	4,68	4,72	Tb......	5,79	5,84
Nd......	5,15	5,16	Dy.......	5,95	6,01
Sm......	5,43	5,45	Ho.......	6,11	6,15
Eu......	5,47	5,54	Er.......	5,94	6,25
Gd.......	5,65	5,73	Yb.......	6,54	6,61

TABLEAU III. — $KLaO_2$ (Cu-K_α).

$(h, k, l)_{hex.}$	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$I_{mes.}$	$I_{calc.}$
0 0 3.......	6,10	6,23	31	14
1 0 1.......	3,15	3,16	23	24
0 0 6.......	3,10	3,12	24	19
0 1 2.......	3,02	3,03	57	55
1 0 4.......	2,634	2,643	100	120
0 1 5.......	2,426	2,434	16	16
1 0 7.......	2,049	2,053	30	23
0 1 8.......	1,886	1,889	63	72
1 1 0.......	1,852	1,850	65	57
1 1 3.......	1,775	1,774	35	33
1 0 10.......	1,614	1,616	39	32
0 2 1....... 1 1 6.......	1,594	1,596 1,591	77	73
2 0 2.......	1,580	1,579	23	30
0 0 12.......	1,556	1,559	15	17
0 2 4.......	1,518	1,516	47	51
0 1 11.......	1,502	1,502	18	17
2 0 5.......	1,474	1,473	11	11
1 1 9.......	1,382	1,382	14	17
0 2 7.......	1,376	1,374	15	14
2 0 8.......	1,323	1,322	32	41

$KErO_2$ (Co-K_α).

$(h, k, l)_{hex.}$	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$I_{mes.}$	$I_{calc.}$
0 0 3.......	6,12	6,20	50	33,2
0 0 6.......	3,11	3,10	30	24,2
1 0 1.......	2,94	2,93	35	31,7
0 1 2.......	2,83	2,83	65	64,0
1 0 4.......	2,50	2,50	100	100,0
0 1 5.......	2,32	2,32	10	19,9
0 0 9.......	2,07	2,07	5	5,0
1 0 7.......	1,98	1,98	25	23,2
0 1 8.......	1,83	1,83	40	47,4
1 1 0.......	1,72	1,72	45	42,4
1 1 3.......	1,66	1,65	30	27,0
1 0 10.......	1,57	1,58	20	22,0
0 0 12.......	1,55	1,55	5	9,4
1 1 6.......	1,50	1,50	35	36,8
0 2 1....... 2 0 2....... 0 1 11.......	1,47	1,48 1,47 1,47	40	9,0 17,2 12,1
0 2 4.......	1,42	1,42	35	23,9
2 0 5.......	1,38	1,38	5	6,4
1 1 9.......	1,32	1,32	10	10,6
0 2 7....... 1 0 13.......	1,30	1,30 1,29	10	7,8 4,7
2 0 8.......	1,25	1,25	25	16,8

Les spectres Debye-Scherrer des phases obtenues s'indexent dans le système rhomboédrique. En notation hexagonale seules existent en effet les raies correspondant à des indices de Miller tels que $-h+k+l=3n$. Les paramètres des différents composés, calculés dans le système hexagonal, sont indiqués dans le tableau I.

Les densités mesurées au picnomètre dont l'orthophtalate de diéthyle, impliquent trois motifs $KLnO_2$ par maille hexagonale (tableau II).

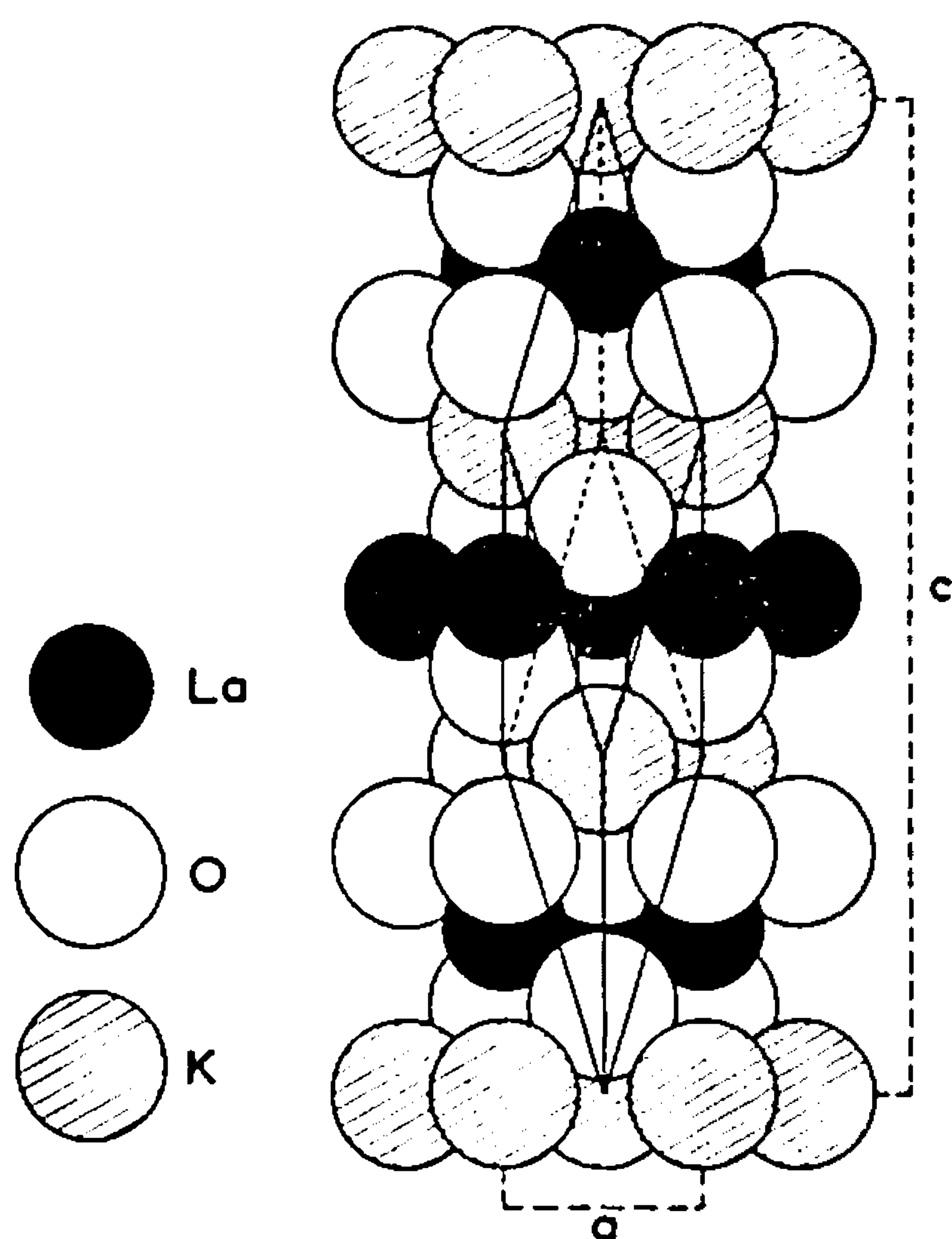


Fig. 1.

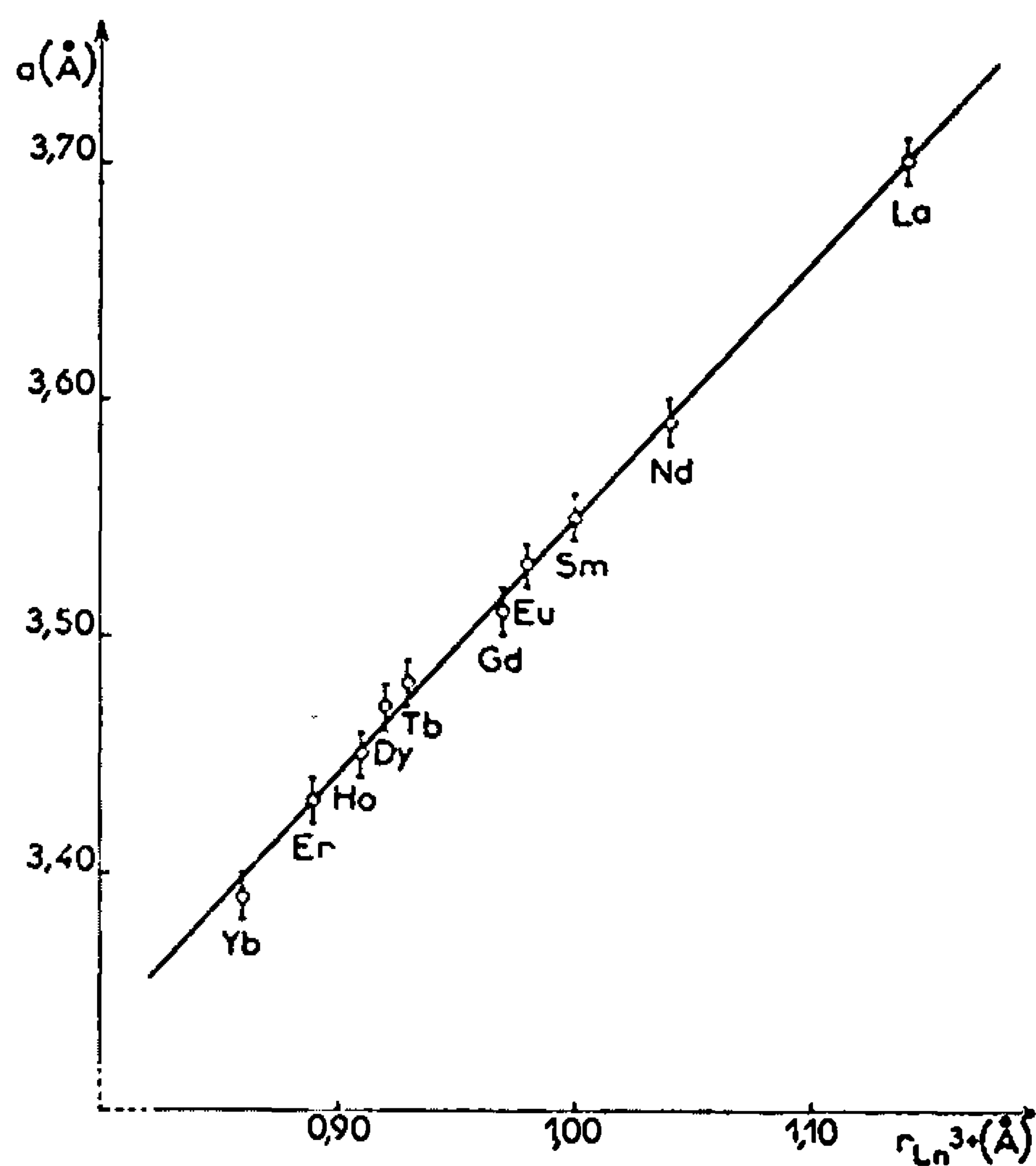


Fig. 2.

Le calcul des intensités des raies de diffraction montre que les oxydes $KLnO_2$ sont isotypes de la variété rhomboédrique du ferrite de sodium, $NaFeO_2\,\alpha$, dont le groupe d'espace est D_{3d}^5, $R\bar{3}m$.

Le tableau III donne les résultats obtenus pour $KLaO_2$ et $KErO_2$. Les coordonnées dans la maille hexagonale étant : 0, 0, 0 pour le potassium; 0, 0, 1/2 pour le lanthane et l'erbium; 0, 0, 0,24 pour l'oxygène. Les facteurs de reliabilité sont respectivement $R = 0,15$ pour $KLaO_2$ et $R = 0,14$ pour $KErO_2$.

E. Paletta et R. Hoppe signalent pour la raie (110) de $KErO_2$ une intensité observée légèrement supérieure à l'intensité calculée, propriété qu'ils attribuent à l'effet d'orientation dû à la structure feuilletée.

Les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à l'axe ternaire, de succession ABC-ABC. Les atomes de potassium et de lanthanide s'insèrent alternativement entre les plans oxygénés en occupant les sites octaédriques (*fig.* 1).

Le paramètre *a* est la distance qui sépare deux atomes de lanthanide proches voisins au sein d'une même couche. Il varie linéairement avec le rayon ionique du lanthanide (*fig.* 2). Par contre, le paramètre *c*, qui est lié à la distance entre les couches, ne varie que très faiblement. Cette constatation est inattendue et curieuse, car elle ne se retrouve pas pour les familles de composés de type $NaFeO_2\alpha$ antérieurement étudiées.

Les rayons ioniques utilisés sont ceux donnés par L. H. Ahrens (3).

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) R. Hoppe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1115-1121.
(2) E. Paletta et R. Hoppe, *Naturwiss.*, 23, 1966, p. 611-612.
(3) L. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.*, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde;*
R. H. et É. P. : *Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus Liebig-Universität*, 63, *Giessen, Südanlage*, 6, *Allemagne Fédérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stades élevés de réduction des silico-12 tungstates en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Gilbert Hervé** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Identification et étude de trois nouveaux dérivés réduits à $n = 7$, 12 et 14 électrons introduits par mole (notés respectivement VII, XII et XIV) obtenus en milieu alcalin de pH ∼ 10, et étude de leur comportement.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons démontré l'existence en milieu acide de deux dérivés réduits VI et VIII (à $n = 6$ et $8\,e^-$ introduits par mole) dans la série silico-12 tungstique. L'étude de l'influence du pH sur leur polarogramme en solution aqueuse a permis de mettre en évidence de nouvelles étapes de réduction.

La figure 1 représente le polarogramme de VIII à différents pH (a : HCl 0,50 M; b : pH ∼ 4,5; c : pH ∼ 10). Elle montre que l'augmentation du pH se traduit par les trois faits suivants :

a. Décroissance des $E_{1/2}$.

b. A pH > 7, dédoublement de la vague anodique VIII → VI de $2\,e^-$ en deux vagues de $1\,e^-$ relatives aux étapes VIII → VII et VII → VI.

c. Apparition de deux nouvelles vagues cathodiques de $2\,e^-$ masquées par la décharge de H^+ en milieu très acide. La première, VIII → X apparaît dès pH 2; la deuxième, X → XII à pH > 8.

Leurs $E_{1/2}$ sont respectivement — 1,30 V et — 1,48 V à pH 10.

Les résultats sont analogues à ceux observés lors de l'étude polarographique antérieure en fonction du pH, et s'interprètent de la même manière : neutralisation progressive des acidités faibles des dérivés réduits participant au processus redox.

Remarquons (*fig.* 1) que la deuxième vague anodique correspond à une étape de $4\,e^-$ (VI → II) et non de $2\,e^-$ comme nous l'avions noté précédemment ([1]). En effet, contrairement aux autres vagues, sa hauteur n'est pas proportionnelle à la concentration et tend vers une limite quand c croît. Cela peut s'expliquer par une adsorption du produit de la réaction à l'électrode, ce phénomène intervenant pour des concentrations très faibles en hétéropolyanion ($c > 5.10^{-5}$ M).

L'oxydation électrolytique de VIII vers pH 10 à un potentiel contrôlé à — 1 V conduit au dérivé VII dont la formation se traduit par un point d'équivalence sur la courbe potentiel redox $E = f(n)$ (*fig.* 2). Le polarogramme subit une simple translation vers la région cathodique, ce qui prouve la réversibilité du système VIII-VII.

La réduction électrolytique de VIII vers pH 10 à un potentiel contrôlé à — 1,42 V ne conduit pas au composé X indiqué par le polarogramme. En effet, la courbe $E = f(n)$ (*fig.* 2) présente un palier entre $n = 8$ et 14, valeur pour laquelle on observe un point d'équivalence très net, l'inten-

sité du courant d'électrolyse étant alors pratiquement nulle. Au cours de la réduction, le polarogramme de la solution se modifie. La figure 1, courbe *d* en trait plein le représente pour $n = 14$: on observe trois vagues anodiques successives de 2, 4 et $4e^-$ dont les $E_{1/2}$ à pH 10 sont respectivement $-1{,}30$, $-0{,}75$ et $-0{,}54$ V. Ici aussi, il faut étudier les polarogrammes à des concentrations $< 5.10^{-5}$ M en hétéropolyanion pour éviter l'influence des phénomènes d'adsorption sur les deux vagues de $4e^-$. Notons qu'à la fin de la réduction on observe un léger précipité difficile à identifier.

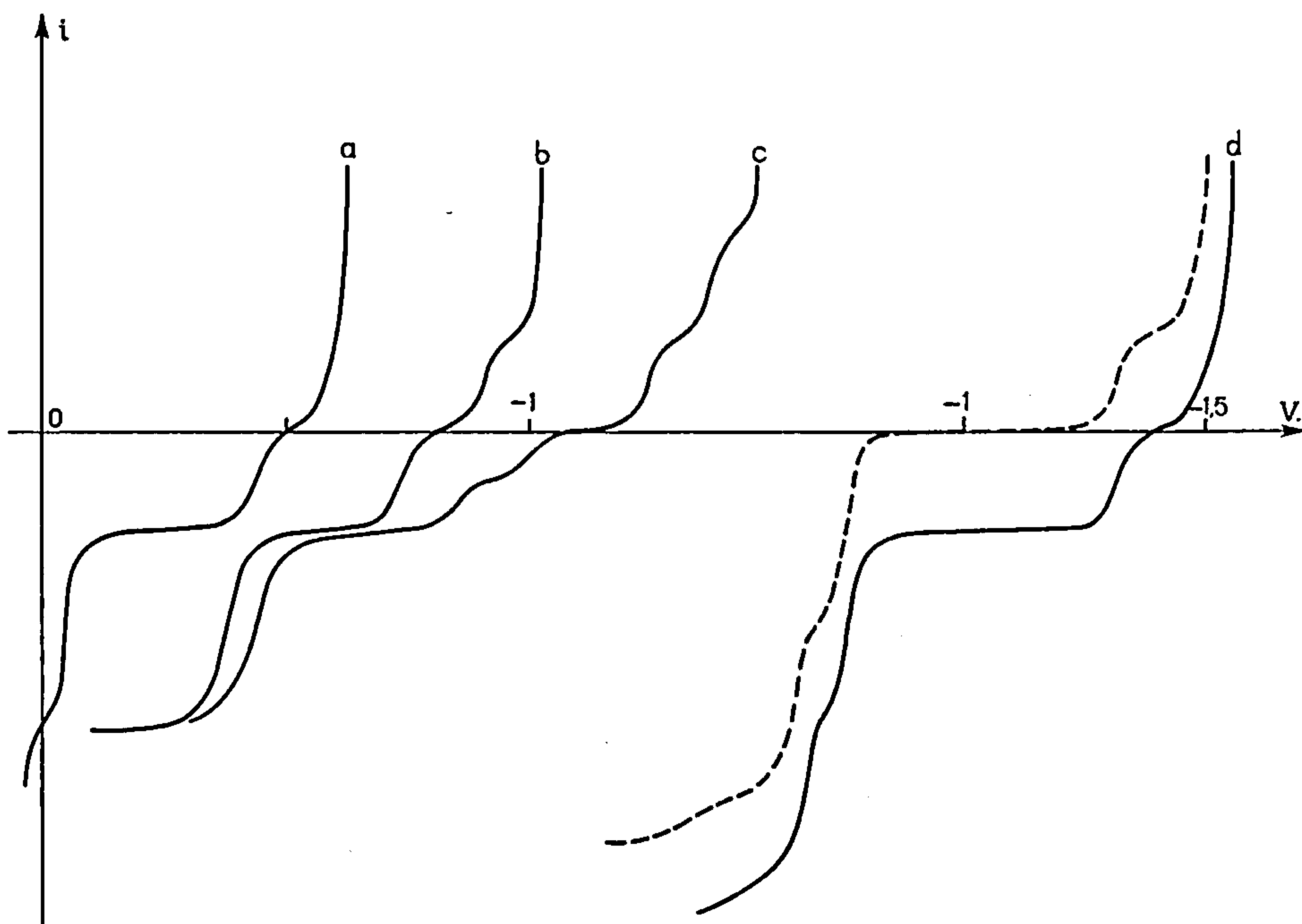


Fig. 1.

La réduction électrolytique de VIII conduit donc à un nouveau composé réduit XIV sans stades de réduction intermédiaires.

L'oxydation électrolytique de XIV vers pH 10 à un potentiel contrôlé à -1 V (palier de la vague anodique XIV $\to$ XII) conduit au dérivé XII dont la formation se traduit sur la courbe $E = f(n)$ par un point d'équivalence (*fig.* 2, courbe pointillée), la solution prenant alors une coloration brun rouge caractéristique. Le polarogramme subit une simple translation vers la région cathodique (*fig.* 1, courbe *d* pointillée relative à XII), ce qui prouve la réversibilité du système redox XII-XIV.

Les phénomènes observés : réduction irréversible VIII $\to$ XIV, puis oxydation réversible XIV $\to$ XII sont analogues à ceux relatifs à la réduction de II en milieu acide : réduction irréversible II $\to$ VIII, puis oxydation

réversible VIII → VI ([1]). On peut donc proposer une explication analogue basée sur deux faits :

a. L'instabilité de X : En effet, bien qu'observé polarographiquement, le composé X n'a pu être obtenu quel que soit le pH. On peut envisager une dismutation :


2X → VIII + XII

analogue à celle démontrée pour IV ([1]).

b. Les vagues VIII → X et XII → XIV ont sensiblement les mêmes $E_{1/2}$: — 1,30 V environ à pH 10.

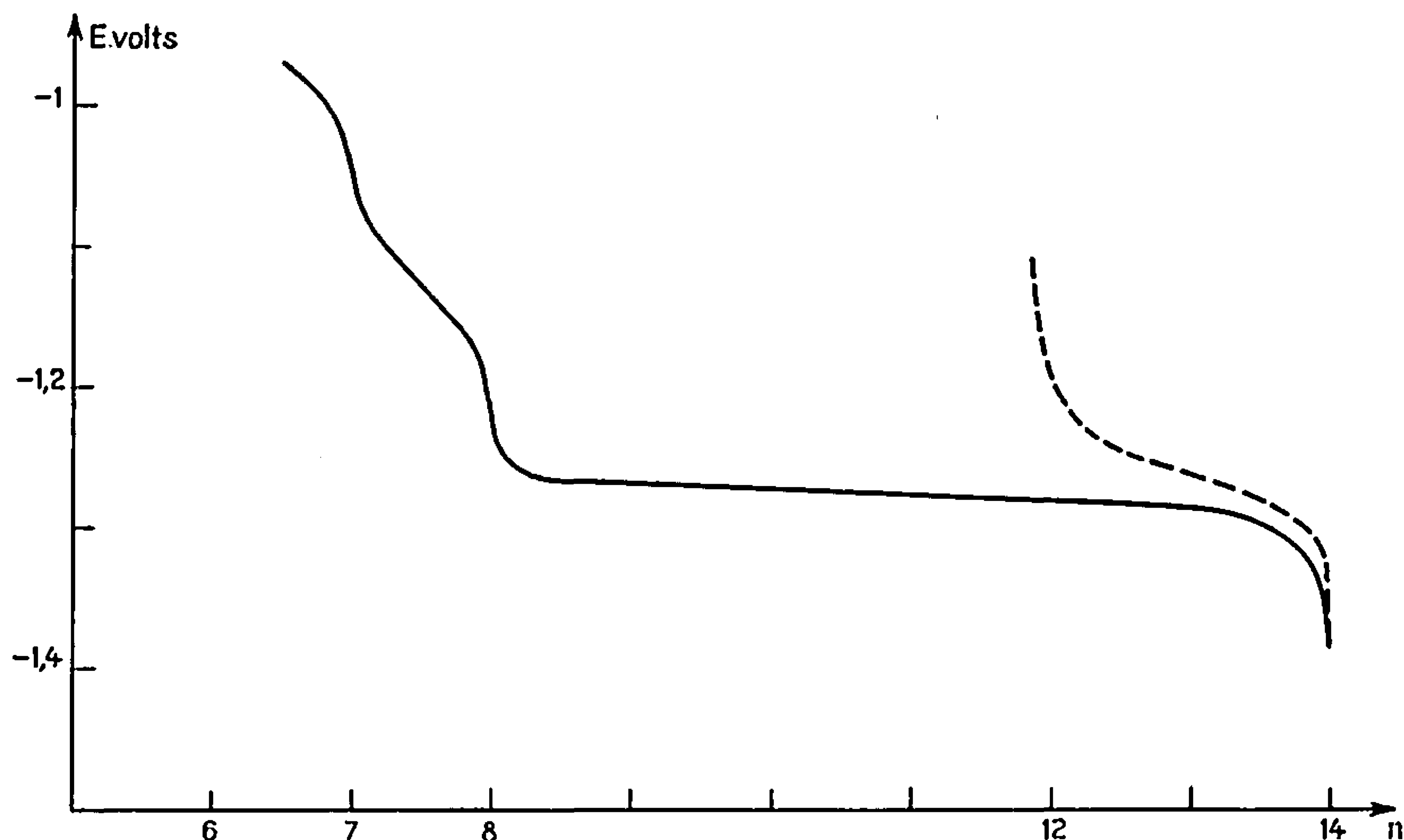
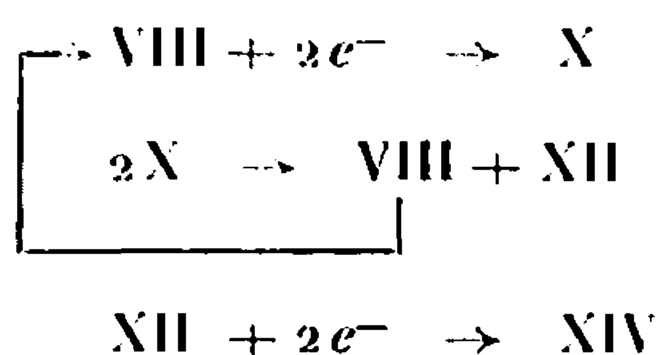


Fig. 2.

Lors de l'électrolyse de VIII à potentiel contrôlé à — 1,42 V, X est formé par réduction à l'électrode, mais il se dismute. Le composé XII ainsi obtenu est alors réduit au potentiel imposé; on a donc successivement



XII + 2e⁻ → XIV

Ce mécanisme explique simplement pourquoi l'électrolyse de VIII continue jusqu'à 14 e^- introduits par mole.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

([1]) G. Hervé, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1297.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et propriétés d'une série de trichlorotricyanoferrates d'hydrogène non stœchiométriques.* Note (*) de MM. **Georges Constant**, **Jean-Claude Daran** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chadron.

Le chlorure ferrique anhydre réagit sur l'acide cyanhydrique pour donner un acide, dérivé de coordination du fer, le trichlorotricyanoferrate d'hydrogène, qui a pu être isolé sous forme de monocristaux. En réalité, les cristaux obtenus dans des conditions variables de préparation constituent une série de composés non stœchiométriques de formule générale : $H_{3+x}[Fe^{II}_{x}Fe^{III}_{1-x}(Cl)_3(CN)_3]$. Leur maille cristallographique présente la symétrie hexagonale, renferme trois molécules et possède les paramètres : $a = 10{,}28$ Å et $c = 6{,}27$ Å.

Au cours d'une étude ancienne, Klein avait signalé l'existence d'un composé d'addition auquel il avait attribué la formule : $FeCl_3$, $2HCN$ [(1), (2)]. La présence de deux molécules d'acide cyanhydrique pour une molécule de chlorure ferrique est *a priori* surprenante, étant donné l'hexacoordinence notoire des métaux de transition. C'est pourquoi nous avons été amenés à reprendre et approfondir le travail de Klein, dans le cadre d'une étude d'ensemble des composés de coordination des métaux de transition renfermant des groupements CN.

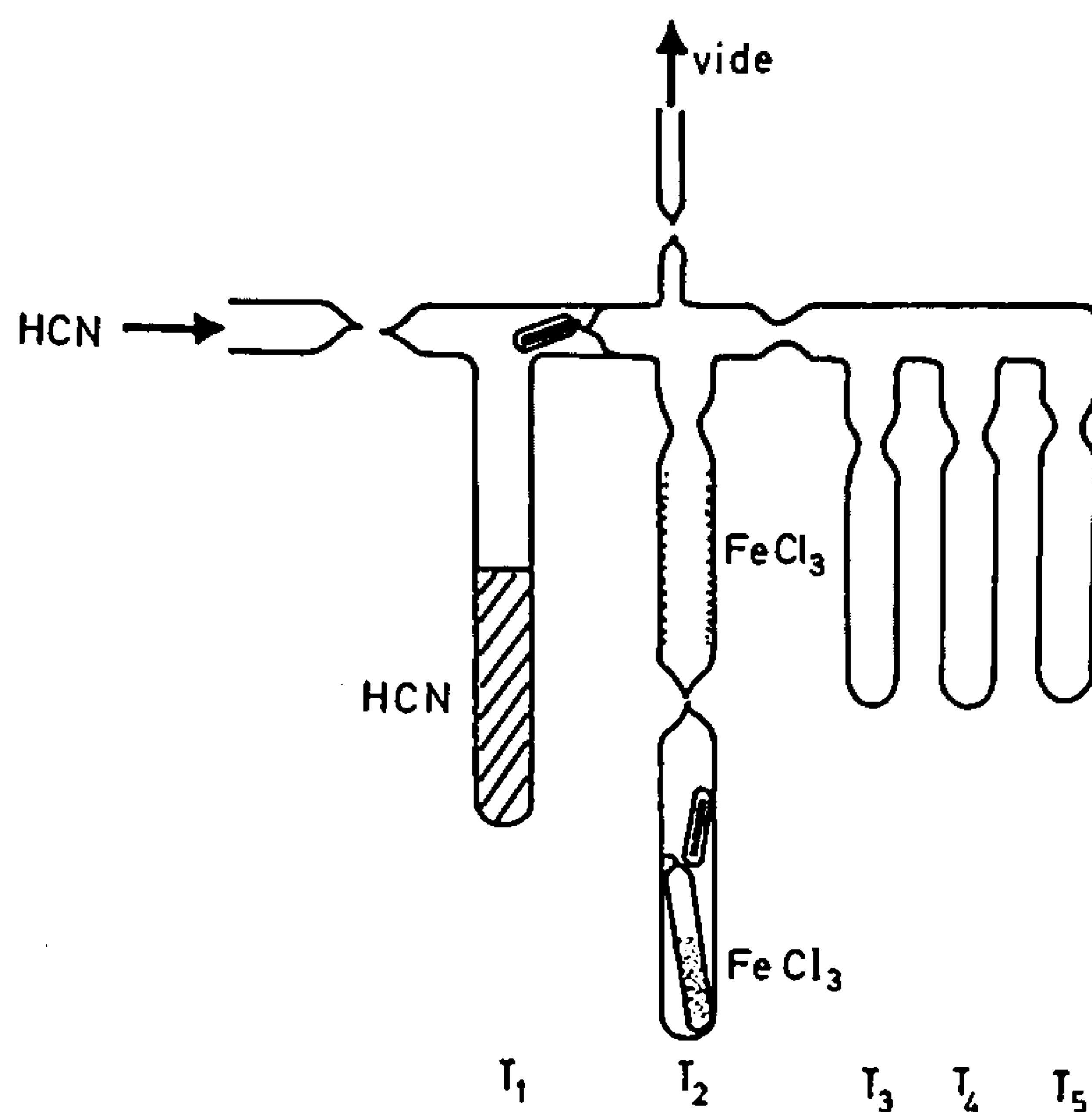


Fig. 1. — Schéma de l'appareil de synthèse utilisé.

L'appareil utilisé pour la préparation, en verre, est parfaitement hermétique (*fig.* 1); afin d'effectuer la synthèse en milieu aussi anhydre que possible, l'enceinte est vidée de toute atmosphère avant que les réactifs ne soient mis en présence. Ces derniers sont eux-mêmes préalablement

purifiés, le chlorure ferrique par sublimation sous vide à 300°C et l'acide cyanhydrique liquide par deux distillations successives.

Après dissolution du chlorure ferrique dans l'acide cyanhydrique, la solution, rouge, est transvasée dans le tube T_5 abandonné ensuite à la température ambiante. Au bout d'un temps variable, allant de 5 à 30 jours, des cristaux prismatiques de section hexagonale, dont la couleur varie du jaune au vert, se déposent spontanément ou par refroidissement de la solution. La concentration de chlorure ferrique pour laquelle les cristaux obtenus sont les mieux formés, est voisine de 150 g/l.

A l'air, la décomposition des cristaux est immédiate ([3]) alors qu'en tube scellé, elle n'apparaît qu'au bout d'un mois.

La composition des cristaux peut être déterminée analytiquement en trois étapes. Dans une première étape, leur dissolution est opérée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de pH égal à 3 : l'acide cyanhydrique qui se libère est éliminé par barbotage de gaz carbonique, et les ions chlorures sont alors dosés au moyen du nitrate d'argent. Dans une deuxième étape, la dissolution est faite dans la même solution acide, contenant en outre de l'acide éthylène diamine tétracétique : la présence de ce composé organique est en effet indispensable si l'on veut doser l'ensemble des groupements CN; la totalité des ions chlorures et cyanures ainsi libérés est titrée avec le nitrate d'argent. Enfin, dans une troisième étape, le fer est analysé à partir de la solution précédente, par spectrophotométrie, en utilisant l'orthophénanthroline comme réactif.

Quelques-uns des nombreux résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Essais.	Rapport $\frac{Cl}{Fe}$.	Essais.	Rapport $\frac{Cl + CN}{Fe}$.	Masse initiale (mg).	Masse déterminée par dosage (mg).
1	3,05 ± 0,07	4	5,8 ± 0,2	50,3	47 ± 1
2	2,81 ± 0,08	5	5,8 ± 0,2	45,1	41,5 ± 0,6
3	2,85 ± 0,18				

La formule devrait donc s'écrire : $H_3[Fe(Cl)_3(CN)_3]$.

L'étude cristallographique de la maille de ce composé s'appuie sur des photographies prises suivant la méthode de Laue et la méthode de précession de Buerger, avec le rayonnement X du molybdène. La maille appartient au système hexagonal, et ses paramètres sont égaux à

$$a = 10,28 \text{ Å}, \qquad c = 6,27 \text{ Å}.$$

L'absence d'extinctions systématiques permet d'envisager deux groupes spatiaux possibles, $P\bar{3}$ et $P3$. La densité mesurée par pycnométrie, le

liquide utilisé étant l'hexadécane, est égale à 1,98 ± 0,05. La maille renferme donc trois molécules.

Suivant les essais, les cristaux formés présentent des couleurs variant du jaune au vert; cependant, les clichés de diffraction de rayons X montrent que la maille cristalline est conservée. Ce phénomène correspond à la présence de fer II dans le réseau cristallin, due à une réduction partielle du fer III que le caractère réducteur de l'acide cyanhydrique a rendue possible au cours de la synthèse. Il s'agit là d'un phénomène de non-stœchiométrie qui a pu être étudié en mesurant, sur un même cristal

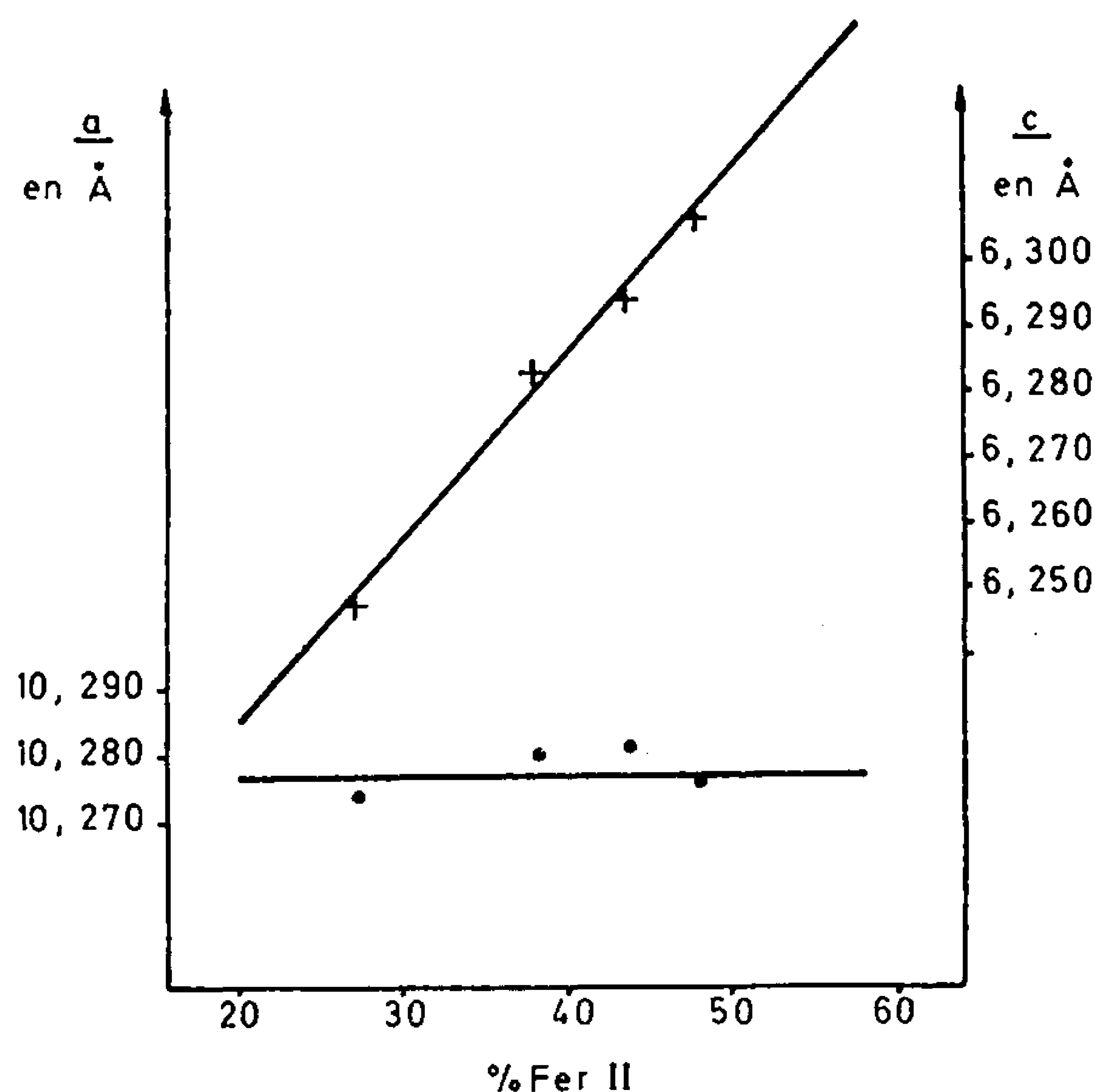


Fig. 2. — Courbes représentant la variation des paramètres *a* et *c* en fonction de la teneur en fer II.

dont la plus grande dimension est de l'ordre du demi-millimètre, d'une part les paramètres cristallins, et d'autre part, la quantité de fer II exprimée en atomes pour-cent; ce dosage est effectué par spectrophotométrie, en utilisant encore l'orthophénanthroline comme réactif. La figure 2 représente la variation des paramètres cristallins en fonction de la composition : alors que *a* reste constant, *c* augmente en même temps que la proportion de fer II, celle-ci étant directement liée à la durée de la réaction de synthèse. Les teneurs, minimale et maximale, entre lesquelles s'étendent ces courbes, ne caractérisent pas les limites de phase, mais désignent seulement les composés extrêmes qui ont pu être préparés jusqu'à présent. Le nombre total des coordinats chlorures et cyanures reste le même pour l'ensemble des composés : de nombreuses vérifications en ont été faites; il faut donc admettre que l'électroneutralité est assurée

par la présence de protons dans le réseau. En conséquence, une formule précise et générale définissant un tel composé non-stœchiométrique s'écrit :



$$H_{3+x}[Fe^{II}_{x}Fe^{III}_{1-x}(Cl)_3(CN)_3].$$

En définitive, peut-on affirmer qu'il s'agit réellement d'un composé de coordination plutôt que d'un composé d'addition ? L'étude cristallographique de la structure, actuellement en cours, permettra de le déterminer. Néanmoins, plusieurs faits expérimentaux semblent déjà soutenir l'hypothèse du composé de coordination : d'une part, la dissolution des cristaux dans l'eau conduit à une solution dont le caractère est celui d'un acide fort; d'autre part, il est nécessaire de complexer énergiquement le fer pour libérer les trois cyanures, ce qui implique l'existence de liaisons Fe—CN de forte énergie; enfin, le rapport (Cl + CN)/Fe reste constant lorsque varie la proportion Fe^{II}/Fe^{III} à l'intérieur de la phase non stœchiométrique.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) L. Klein, *Lieb. Ann.*, 74, 1850, p. 87.
(2) H. Stoltzenberg, Brit. 250 453, 1925.
(3) Chemische Fabrik H. Stoltzenberg, Brit. 231 497, 1924.

(Département de Chimie inorganique, Laboratoire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Toulouse, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de divers composés oxychlorés de l'uranium* (VI) *sur la pyridine*. Note (*) de M. **Michel Camelot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés suivants ont été obtenus :
— UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$, par action de la pyridine sur UO_2Cl_2;
— UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O, par action de la pyridine sur UO_2Cl_2, H_2O ou par hydrolyse ménagée de UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$;
— $U_2O_5Cl_2$, $3C_5H_5N$, par action de la pyridine sur UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O ou sur UO_3, HCl.
Des réactions de filiation entre ces divers composés ont été mises en évidence.

Dans deux Notes précédentes, nous avions présenté nos résultats concernant l'étude de l'action sur la pyridine, d'une part, du chlorure de chromyle (1) et, d'autre part, du trioxyde de molybdène, de la chlorhydrine molybdique et du dioxydichlorure de molybdène (2). Nous avons étendu notre étude aux composés homologues de l'uranium (VI) : le chlorure d'uranyle UO_2Cl_2; le monohydrate UO_2Cl_2, H_2O et le composé U_3O, HCl.

A notre connaissance, aucune étude systématique de l'action directe de ces composés sur la pyridine ne semble avoir été entreprise à ce jour. Notons seulement les travaux de Rascanu qui a obtenu UO_2Cl_2, $2C_5H_5N$ par action d'une solution chloroformique de pyridine sur une solution de chlorure d'uranyle monohydraté dans l'alcool amylique (3).

Action du chlorure d'uranyle. — A la température ordinaire, la pyridine dissout le chlorure d'uranyle anhydre en forte proportion. La solution laisse déposer, par évaporation du solvant, une poudre jaune cristalline à laquelle l'analyse permet d'attribuer la formule : UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$.

Ce composé, même parfaitement séché, conserve toujours, à la température ordinaire, l'odeur de pyridine. Il libère de la pyridine en proportion non négligeable dès que la température dépasse 30°C sans qu'il nous ait été possible de mettre en évidence un stade intermédiaire de décomposition correspondant au composé UO_2Cl_2, $2C_5H_5N$ que, par ailleurs, nous n'avons pas pu préparer en suivant la méthode préconisée par Rascanu (3).

UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$ présente, à la lumière de Wood, une luminescence jaune verdâtre intense. Il est insoluble dans les solvants usuels sauf, en faible proportion, dans la pyridine. Il se décompose dans l'eau en donnant le dihydrate du trioxyde d'uranium.

L'eau, l'alcool éthylique et l'acide acétique, réactifs utilisés par Baumgarten (4) en vue d'obtenir SO_3, C_5H_5N à partir des composés d'addition de la pyridine et du chlorure de sulfuryle, ne nous ont pas permis d'obtenir de composé pyridine-trioxyde d'uranium à partir de la solution pyridinique de UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$. Par contre, le produit solide abandonné à

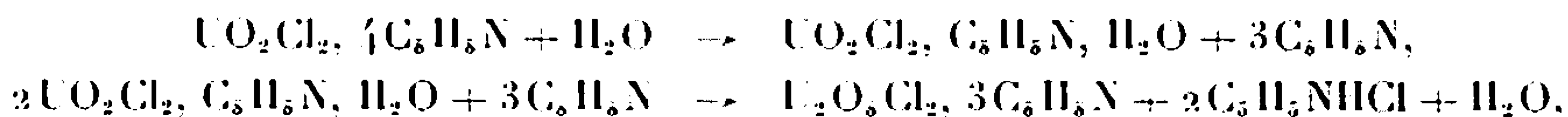
l'air libre s'hydrolyse lentement avec dégagement de pyridine et obtention d'une poudre jaune luminescente de composition voisine de UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O. Toutefois, les résultats d'analyse laissent apparaître, par rapport à cette composition théorique, un excès systématique de pyridine qui peut être expliqué par une action partielle de la base libérée sur le produit d'hydrolyse; en effet, nous avons constaté :

— qu'en éliminant immédiatement la pyridine au fur et à mesure de sa formation, il est possible d'isoler UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O à l'état pur (pratiquement, nous avons effectué l'hydrolyse en faisant passer, de façon continue, un courant d'air atmosphérique sur UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$ finement broyé);

— que la pyridine liquide réagit sur le produit d'hydrolyse avec formation de chlorure de pyridinium et obtention d'un composé répondant à la formule $U_2O_5Cl_2$, $3C_5H_5N$ (ce composé a pu être isolé en éliminant le chlorure de pyridinium par extraction à la pyridine sur soxhlet);

— que l'action de l'eau en phase vapeur sur UO_2Cl_2, $4C_5H_5N$, réalisée en enceinte close de telle façon que le produit d'hydrolyse reste toujours en présence de la pyridine libérée, conduit, après séchage, à une substance beaucoup plus riche en pyridine que le produit d'hydrolyse à l'air libre : le spectre d'absorption infrarouge et le spectre de diffraction des rayons X de cette substance montrent qu'elle est en fait un mélange de UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O et de $U_2O_5Cl_2$, $3C_5H_5N$.

Les spectres de ces deux derniers produits sont originaux et prouvent leur individualité : comme réactions de formation, nous proposons les schémas suivants :



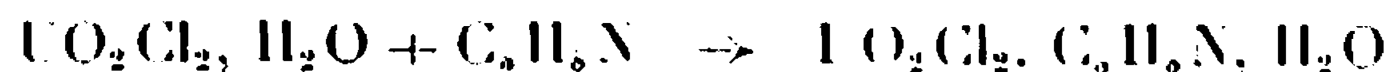
$$UO_2Cl_2,\ 4C_5H_5N + H_2O \rightarrow UO_2Cl_2,\ C_5H_5N,\ H_2O + 3C_5H_5N,$$
$$2UO_2Cl_2,\ C_5H_5N,\ H_2O + 3C_5H_5N \rightarrow U_2O_5Cl_2,\ 3C_5H_5N + 2C_5H_5NHCl + H_2O.$$

La deuxième réaction a toujours lieu parallèlement à la première si l'on ne prend pas la précaution d'éliminer la pyridine libérée.

UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O est un produit jaune, luminescent, insoluble dans les solvants usuels et dans la pyridine mais soluble dans l'eau. Son spectre infrarouge possède tous les pics caractéristiques des cations pyridinium; il semble donc logique d'écrire sa formule sous la forme $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$ et de le considérer, formellement, comme un sel acide de pyridinium dérivé d'un chlorure de l'acide hypothétique $UO(OH)_4$. Les sels d'ammonium : $(NH_4)HUO_3Cl_2$ et $(NH_4)_2UO_3Cl_2$ ont déjà été isolés ([5]).

Action du chlorure d'uranyle monohydraté : UO_2Cl_2, H_2O. — A la température ordinaire, le monohydrate du chlorure d'uranyle UO_2Cl_2, H_2O se dissout en quantité non négligeable dans la pyridine; la solution jaune laisse déposer, lentement, une poudre jaune clair de composition mal définie, intermédiaire entre les compositions théoriques respectives de UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O et de $U_2O_5Cl_2$, $3C_5H_5N$. Une étude

radiocristallographique et spectrographique infrarouge montre qu'elle est constituée effectivement par un mélange de ces deux produits. L'action prolongée de la pyridine sur cette poudre, suivie d'une extraction par la pyridine sur soxhlet, élimine du chlorure de pyridinium et conduit à l'obtention de $U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N$ pur. L'action de UO_2Cl_2, H_2O sur la pyridine peut donc être représentée par les schémas réactionnels suivants, analogues à ceux adoptés pour l'hydrolyse ménagée de $UO_2Cl_2, 4C_5H_5N$:



$$UO_2Cl_2, H_2O + C_5H_5N \rightarrow UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O$$

et



$$2UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O + 3C_5H_5N \rightarrow U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N + 2C_5H_5NHCl + H_2O.$$

Action de UO_3, HCl. — A la température ordinaire, le composé UO_3, HCl réagit très lentement avec la pyridine liquide. Si l'on chauffe au bain-marie, la réaction est accélérée et le résidu solide passe progressivement du rouge orange, couleur de UO_3, HCl, au jaune clair. Le produit final est constitué par $U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N$ pur.

Il est donc possible d'obtenir $U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N$ de trois façons différentes :

a. indirectement à partir de UO_2Cl_2, par action de la pyridine sur UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O, produit d'hydrolyse ménagée de $UO_2Cl_2, 4C_5H_5N$;

b. à partir de UO_2Cl_2, H_2O par action prolongée de la pyridine;

c. directement à partir de UO_3, HCl.

Ces trois voies d'accès conduisent rigoureusement à la même phase : les spectres de rayons X et les spectres infrarouges sont identiques dans les trois cas.

$U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N$ est insoluble dans les solvants usuels, y compris dans la pyridine; il se décompose au chauffage. Il présente à la lumière de Wood une luminescence jaune verdâtre très intense. Il est très peu hygroscopique et peut être manipulé à l'air libre. Avec l'eau en phase liquide, il donne le dihydrate du trioxyde d'uranium avec formation de chlorure de pyridinium et de pyridine :



$$U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N + 5H_2O \rightarrow 2UO_3, 2H_2O + 2C_5H_5NHCl + C_5H_5N.$$

Conclusion. — Nous avons préparé, à partir de divers oxychlorures de l'uranium, un certain nombre de composés d'addition de la pyridine ou de sels de pyridinium. Aucun ne nous a permis d'aboutir à un composé pyridine-trioxyde, comme on aurait pu l'attendre par analogie avec les composés homologues du soufre.

De plus, les produits obtenus, par leur nature et leurs propriétés, sont assez peu comparables aux composés du chrome ou du molybdène; en particulier nous n'avons jamais rencontré, parmi ces derniers, de composés correspondant à $U_2O_5Cl_2, 3C_5H_5N$.

Relevons toutefois l'analogie suivante : $UO_2Cl_2, 4C_5H_5N$ donne, par hydrolyse à l'air, le chlorouranate $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$ tandis que

CrO_2Cl_2, C_5H_5N ou $CrO_2Cl_2, 2C_5H_5N$ donne le chlorochromate $C_5H_5NHCrO_3Cl$ et que $MoO_2Cl_2, 2C_5H_5N$ donne le chloromolybdate $(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$. On voit apparaître ici une famille de composés, chlorométallates de pyridinium, dont l'étude ne saurait manquer d'intérêt et qui fait l'objet de recherches en cours.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) J. Bernard et M. Camelot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5881.
(2) J. Bernard et M. Camelot, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1071.
(3) R. Rascanu, *Ann. Sc. Université de Jassy*, 16, 1929, p. 461.
(4) P. Baumgarten, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 1174.
(5) J. Pригent et M. Gueguin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4069.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Besançon, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *La cinétique d'oxydation du lithium par la vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Albert Pelloux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation du lithium dans un courant de vapeur d'eau entre 35 et 80°C et de 3 à 110 mm de mercure, présente des caractéristiques très différentes suivant que la pression de vapeur d'eau est inférieure ou supérieure à la pression de dissociation du monohydrate LiOH, H_2O. On étudie les lois cinétiques correspondant à ces deux domaines de pression.

La cinétique d'oxydation du lithium par la vapeur d'eau a été étudiée par Deal et Svec ([1]), puis Besson et Müller ([2]), suivant une technique manométrique statique. Cette étude a été reprise par Irvine et Lund ([3]) par thermogravimétrie en atmosphère dynamique.

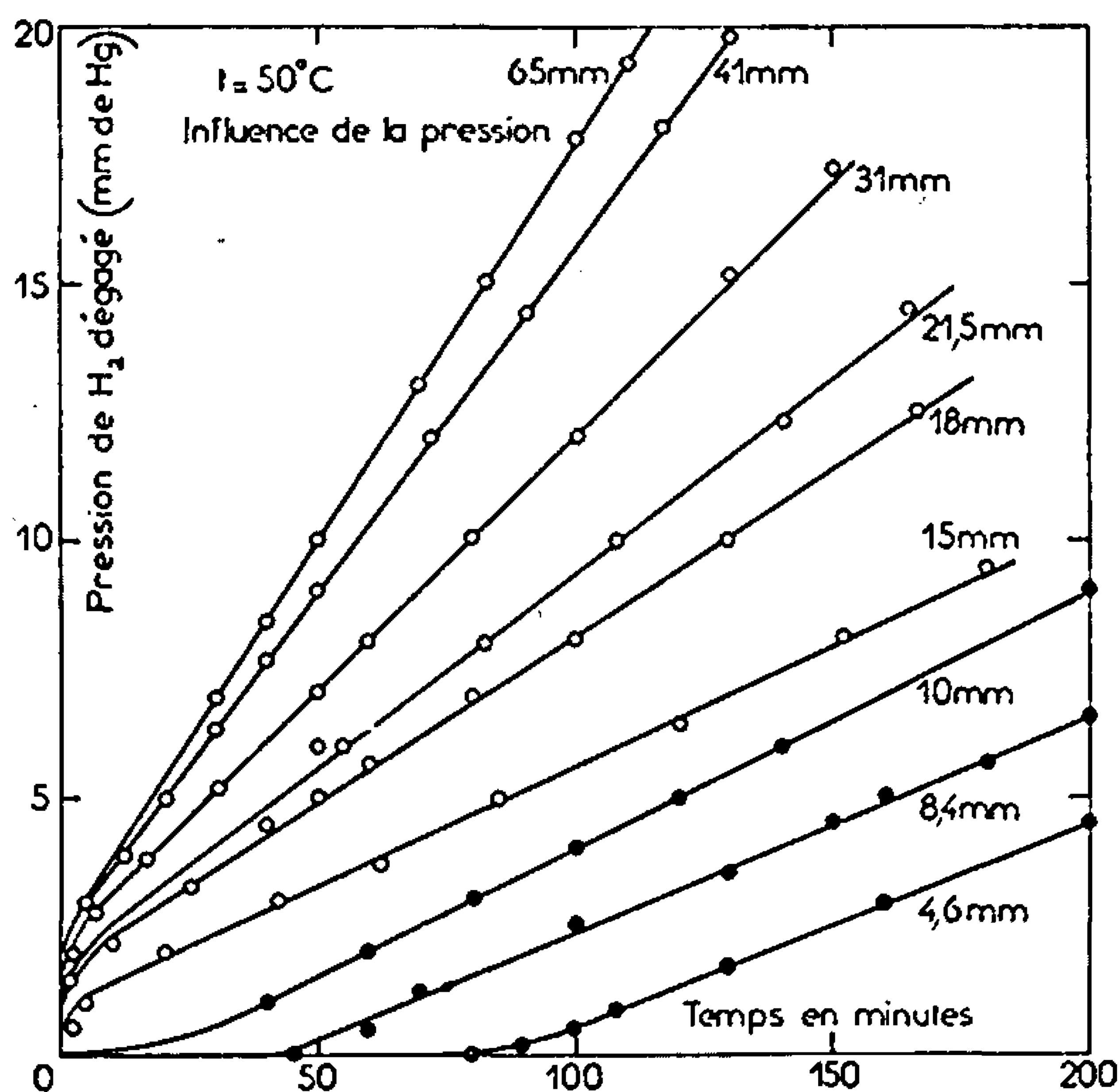


Fig. 1.

Les courbes cinétiques obtenues sont fort différentes, tantôt logarithmiques, tantôt linéaires, selon la pression de vapeur d'eau et le caractère statique ou dynamique de l'atmosphère au contact de l'échantillon. Ces traits particuliers rappellent les observations faites pour la réaction de la vapeur d'eau sur le sodium ([4]) et conduisent à penser que le dégagement d'hydrogène, une fois de plus, perturbe la cinétique propre de la réaction.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'oxydation du lithium par un courant de vapeur d'eau, selon la technique déjà décrite ([4]), pour des

pressions allant de 3 à 110 mm de mercure et des températures comprises entre 35 et 80°C ([5]).

Le lithium à 99,98 % utilisé est coupé sous argon, fondu sous un vide de 10^{-4} mm de mercure à une température de 540°C dans un creuset de nickel puis coulé dans un second creuset, selon la technique de Müller ([6]).

Les figures 1 et 2 représentent certaines des courbes thermomanométriques obtenues pour différentes pressions de vapeur d'eau. Dans tous les cas, ces courbes finissent par être linéaires, mais présentent, pour chaque

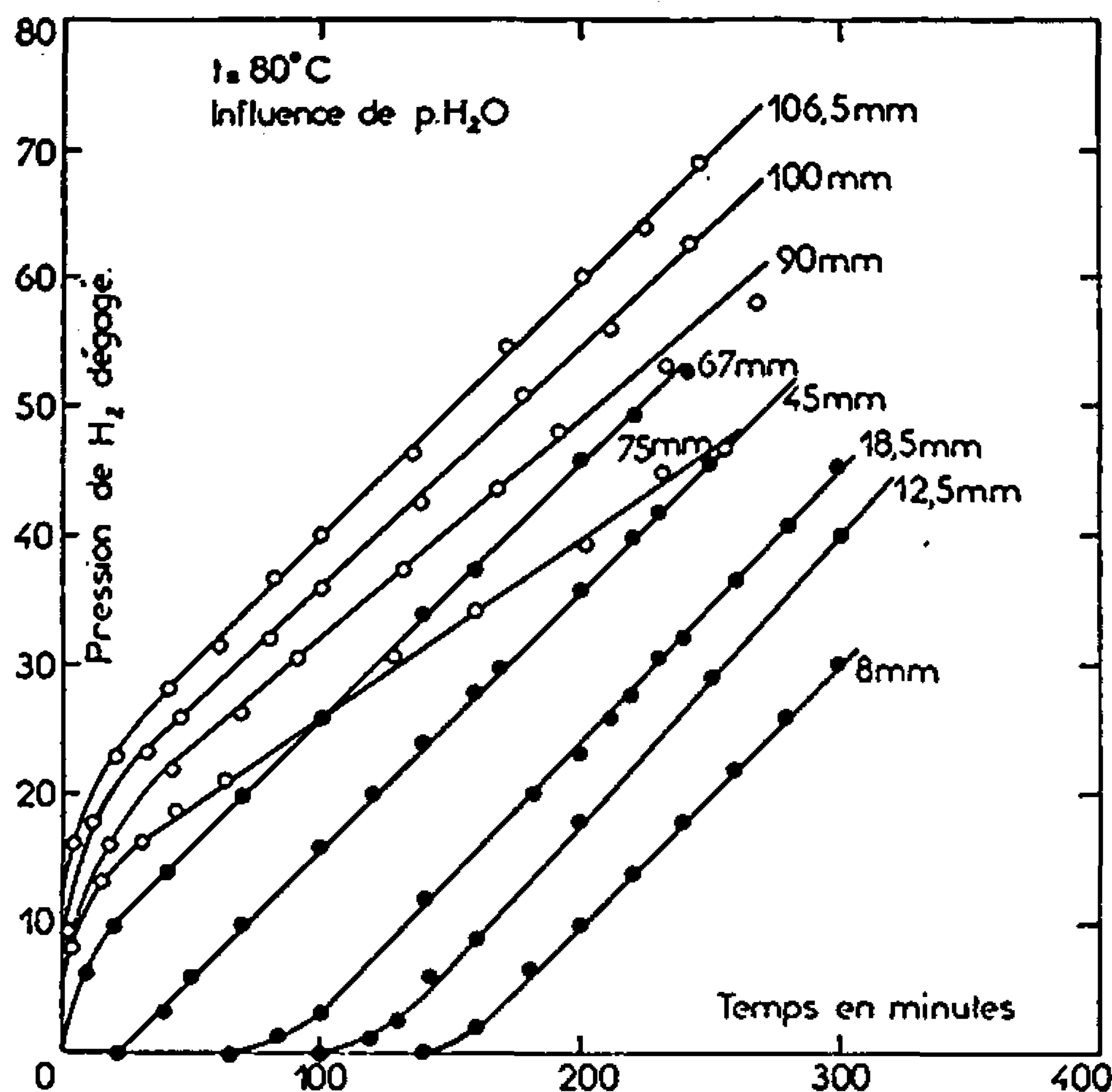


Fig. 2.

température, deux types distincts selon que la pression de vapeur d'eau est inférieure ou supérieure à une pression limite P_0.

Au-dessous de la pression P_0, la réaction manifeste un temps de latence variable pouvant atteindre 2 h. Une observation directe de l'échantillon montre que, pendant le temps de latence, la surface présente des sites noirs où débute la réaction. Ces sites s'élargissant progressivement, finissent par occuper toute la surface et la réaction devient linéaire, l'équation de la courbe étant alors de la forme $\Delta m = K_1(t - t_0)$. La constante K_1 est indépendante de la pression. L'énergie d'activation est de l'ordre de 23 kcal.mole^{-1}. L'analyse aux rayons X montre que le produit de la réaction est l'hydroxyde LiOH anhydre.

Au-dessus de la pression P_0, la loi cinétique est paralinéaire, c'est-à-dire de la forme $\Delta m = \Delta m_0 + K_2 t$. La constante K_2 dépend de la pression et de la température, l'énergie d'activation étant voisine de 10 kcal.mole^{-1}, alors que Deal et Svec trouvent 7,8 kcal.mole^{-1}. Le produit de réaction

est constitué par un mélange de l'hydroxyde LiOH et de son monohydrate LiOH, H_2O.

Il est donc vraisemblable que la pression P_0 représente la pression de dissociation du monohydrate à la température considérée T. La variation de P_0 avec T permet d'ailleurs d'évaluer à 14 000 cal.mole^{-1} environ la variation d'enthalpie correspondant à cette dissociation. Cette valeur est voisine de celle donnée par la littérature (14 520 cal.mole^{-1}).

La figure 3 met bien en évidence la discontinuité du phénomène à la pression P_0.

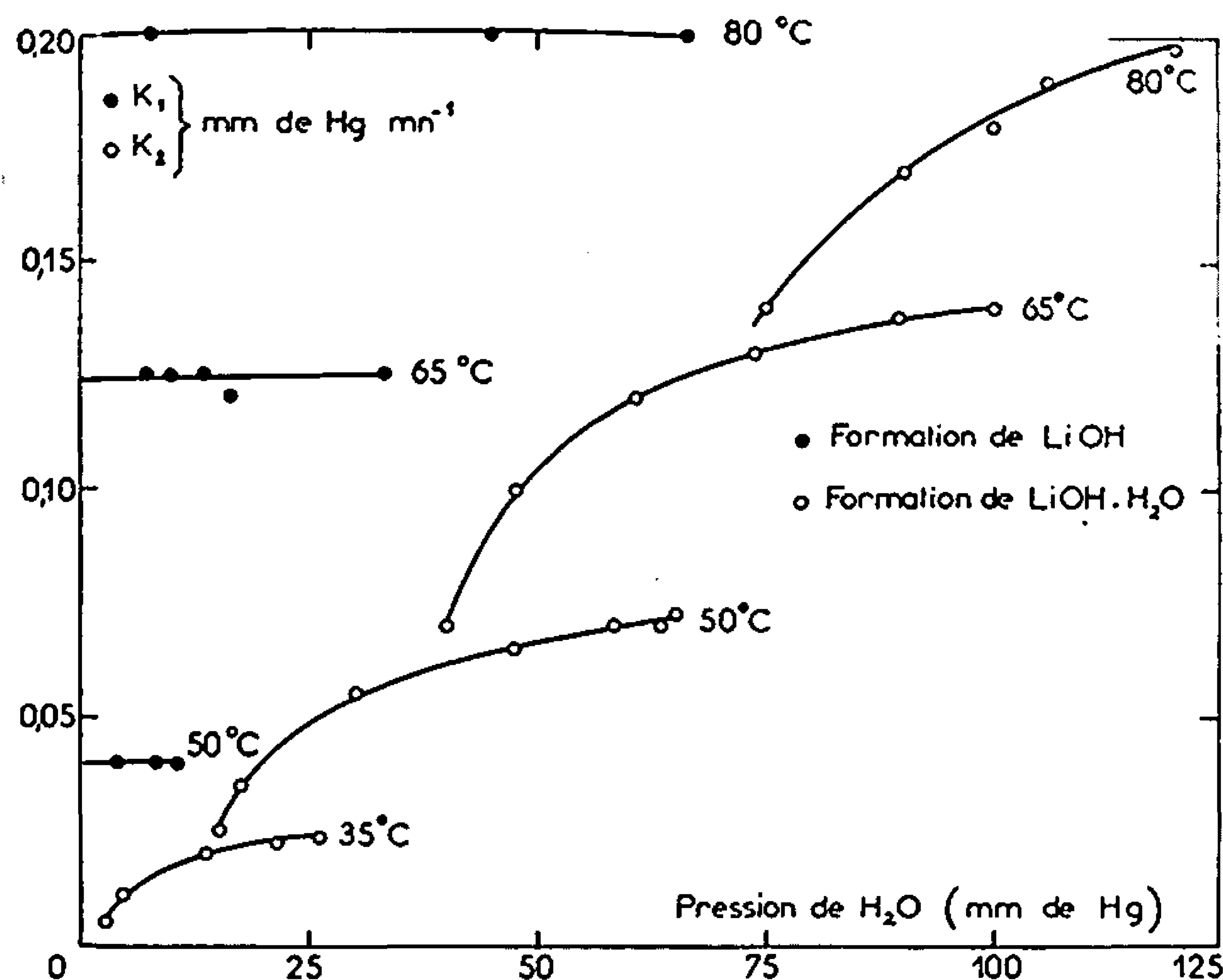


Fig. 3.

Ces observations précisent et élargissent les résultats d'Irvine et Lund qui ont travaillé dans les domaines de pression et de température beaucoup plus restreints que nous. Elles montrent également que les résultats de Deal et Svec, qui ont obtenu des lois complexes, sont hypothéqués par le fait qu'ils ont opéré seulement en atmosphère statique, le dégagement de l'hydrogène pouvant entraîner un apprauvissement en vapeur d'eau au niveau de la couche de lithine.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) B. E. Deal et H. J. Svec, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6173.

(2) J. Besson et W. Müller, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1869.

(3) W. R. Irvine et J. A. Lund, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 141.

(4) J. Besson et A. Pelloux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1579.

(5) Au-dessus de 80°C, l'étude aux rayons X des produits formés, montre que, à la réaction normale :



(1) $$Li + H_2O \rightarrow LiOH + 1/2\, H_2$$

suivie éventuellement de



(2) $$Li + H_2O \rightarrow LiOH, H_2O$$

se superpose, même en atmosphère dynamique, l'action de l'hydrogène primaire sur le lithium avec formation de l'hydrure LiH, ce qui complique singulièrement toute étude cinétique.

([6]) W. MÜLLER, *Thèse*, Sarrebruck, 1958.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,*
39-41, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la fixation des anions phosphoriques par une kaolinite.* Note (*) de MM. PAUL MARINI et JEAN LACROIX, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude comparée d'une kaolinite et d'une antigorite, argile magnésienne de structure analogue à celle de la kaolinite, montre l'importance de la nature du cation associé au silicium dans la fixation, en milieu acide, des anions phosphoriques par des silicates phylliteux.

La notion d' « activité aluminique » permet de préciser que seuls les atomes d'aluminium des zones perturbées du réseau interviennent activement dans cette fixation.

Il est généralement admis, qu'en milieu acide, la fixation des anions phosphoriques par une kaolinite se fait par l'intermédiaire des atomes d'aluminium superficiels susceptibles de former avec ces anions des composés peu solubles. Pour étayer cette théorie, nous avons fait une étude comparée d'une kaolinite et d'une antigorite, phyllite trioctaédrique dont la structure rappelle celle de la kaolinite ([1]). Les expériences portent sur une kaolinite bien cristallisée, broyée dans un mortier en agate, et sur une antigorite pulvérisée, les oxydes de fer qui l'accompagnent étant enlevés au moyen de bromoforme; plusieurs dispersions dans ce liquide, suivies de centrifugations dans des tubes à fond conique, permettent une séparation quasi totale en observant certaines précautions : utilisation d'un volume relativement grand de bromoforme; après centrifugation, séchage de la partie surnageante — accéléré par lavage sur filtre à l'éther éthylique —; léger broyage avant nouvelle dispersion. La composition granulométrique de l'antigorite ainsi purifiée est rendue comparable à celle de la kaolinite par une dernière pulvérisation. L'analyse de l'échantillon obtenu indique que la valeur du rapport SiO_2/MgO est sensiblement la même que celle du rapport théorique calculé à partir de la formule $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; la très légère différence tient à la présence d'un peu de fer (0,8 %) et de traces d'aluminium.

SCHÉMA EXPÉRIMENTAL :

— Traitement, dans des tubes à centrifugation, de fractions de 200 mg d'argile, sous volume constant, par des quantités croissantes d'acide chlorhydrique.

— Introduction dans chacun des tubes de 10 ml d'une solution de phosphate monopotassique, à 32 mg de P_2O_5 par litre.

— Mesure du pH après une agitation de 30 mn.

— Dosage de P_2O_5 restant dans les solutions décantées, permettant de connaître les quantités de P_2O_6 fixées.

RÉSULTATS OBTENUS. — Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur la figure 1. Pour chacune des deux phyllites, les quantités d'anions

phosphoriques fixés, évaluées en microgrammes de P_2O_5, ont été portées en fonction du pH; la courbe supérieure est relative à la kaolinite. En milieu acide, pour des valeurs du pH comprises entre 2,4 et 6,4, le pouvoir de fixation de la kaolinite est toujours supérieur à celui de l'antigorite. Les plus grandes différences sont observées pour des pH voisins de 3,7; dans cette zone, la rétention des anions phosphoriques par la kaolinite atteint sa valeur maximale : 237 μg, l'antigorite ne fixant dans les mêmes conditions que 37 μg.

Il est logique d'attribuer ces différences à la nature du cation associé au silicium : la kaolinite en milieu acide donne lieu à une fixation impor-

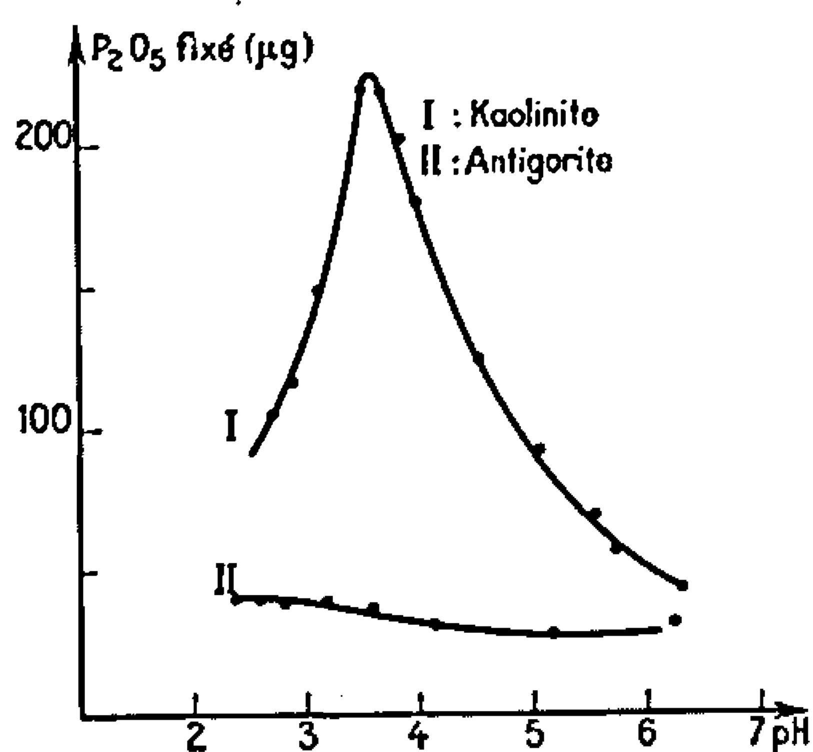
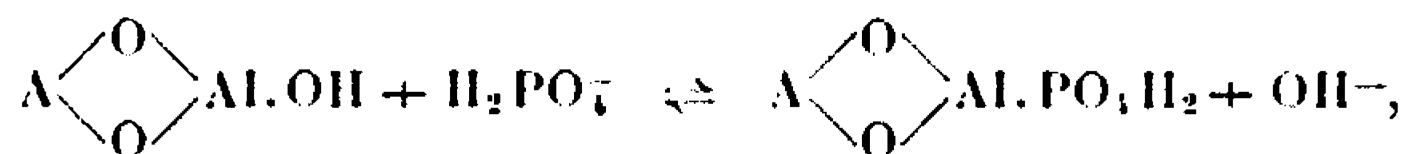


Fig. 1.

tante de radicaux phosphoriques, suivant une réaction d'équilibre qui peut être schématisée ainsi :



Al représentant l'aluminium superficiel actif, A désignant l'ensemble aluminosilicique de la phyllite. La stabilité du complexe ainsi formé est fonction du pH; la fixation maximale, correspondant au maximum d'insolubilité du complexe, est réalisée à pH 3,7. Pour des pH $>$3,7, la fixation par Al diminue jusqu'à s'annuler en milieu basique, les radicaux phosphoriques se trouvant en totalité à l'état d'ions dans la solution. Pour des pH$<$ 3,7 la rétention diminue également, les radicaux Cl^- se substituant en partie à $PO_4^-H_2$; elle devient très faible pour des acidités permettant le maintien en solution de quantités relativement importantes d'ions aluminium, une rupture des liaisons pouvant se faire sur les liaisons chimiques à gauche de Al, les radicaux acides coexistant avec les ions Al^{3+} dans la solution ([2]).

L'antigorite, dans les mêmes conditions, ne donne jamais lieu à une fixation importante par suite de l'inaptitude du magnésium à donner des composés superficiels peu solubles, les « phosphates de magnésium » étant, avec les faibles concentrations réalisées, entièrement solubles dans

tout l'intervalle de pH considéré. La faible rétention observée est vraisemblablement due, pour une grande part, à la petite quantité de fer existant dans l'antigorite étudiée; cette supposition est d'autant plus vraisemblable que la fixation maximale se situe dans une zone nettement plus acide (pH $\simeq$ 3). D'ailleurs une antigorite débarrassée des oxydes de fer, mais renfermant une proportion de fer de constitution beaucoup plus grande que l'antigorite précédente (7 % de fer) fixe des quantités relativement importantes de radicaux phosphoriques, avec un maximum de 118 μg de P_2O_5 pour 200 mg, à pH 2,7.

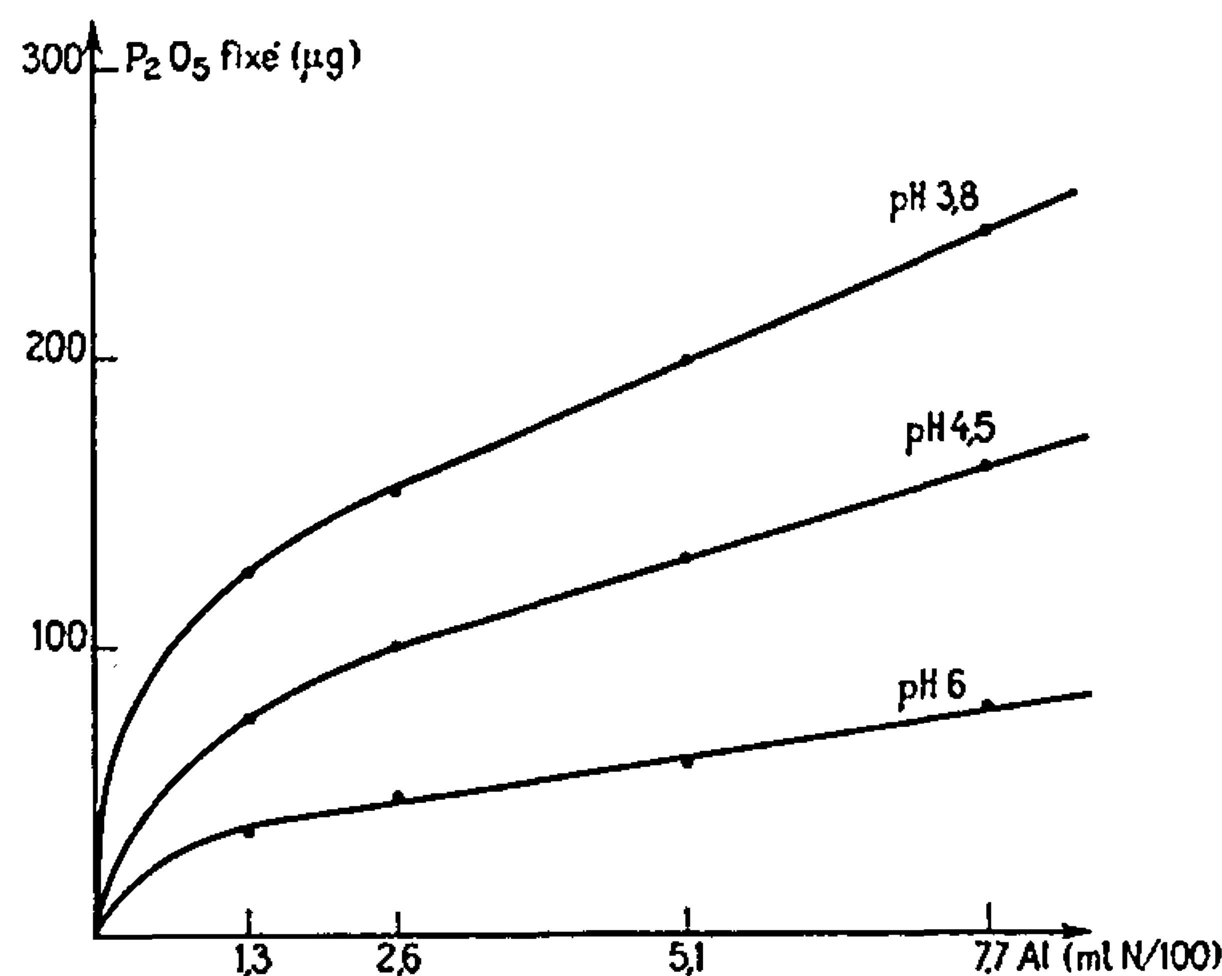


Fig. 2.

En conclusion, les résultats obtenus dans cette étude comparée montrent bien que la kaolinite fixe, en milieu acide, des anions phosphoriques par l'intermédiaire des atomes d'aluminium situés à la surface des cristallites.

On peut se demander dans quelle zone superficielle se situent ces atomes d'aluminium actifs. Il existe en effet, à la surface des cristallites, deux zones bien différentes au point de vue de la réactivité de l'aluminium; l'une, correspondant aux plans de clivage (surfaces basales), n'est pas perturbée par un broyage modéré; l'autre, située au niveau des cassures latérales, manifeste une « activité aluminique » très nette ([3]).

L'étude de la fixation de P_2O_5 en fonction de l'activité aluminique », à un pH donné, permet de montrer que seule la zone perturbée par la division, zone correspondant à une altération du réseau, est active dans la fixation.

Des échantillons de kaolinite broyés pendant des temps différents, fournissent des lots d'activité aluminique variable. Pour chaque lot, on établit la courbe : P_2O_5 fixé $= f(\text{pH})$. On peut alors tracer les courbes de rétention des anions phosphoriques en fonction de l'activité aluminique, à différents pH. La figure 2 donne un exemple de courbes ainsi obtenues. La fixation, sensiblement nulle pour une activité aluminique très faible,

augmente régulièrement, d'abord rapidement puis, plus lentement, d'une façon sensiblement linéaire.

On peut donc admettre que la fixation se fait par l'intermédiaire de l'aluminium placé dans les zones perturbées par le broyage; cet aluminium — aluminium « labile » — est situé au niveau des cassures. L'aluminium des surfaces basales ne fixe pas les radicaux phosphoriques. Le pouvoir de rétention des anions phosphoriques n'est donc pas une propriété intrinsèque du réseau.

Remarque. — L'aluminium adsorbé en surface, pour une acidité convenable de la solution, ne fait pas partie intégrante du cristallite; déplacé facilement par d'autres cations, il constitue « l'aluminium déplaçable »; étant donné sa très faible proportion, il ne joue qu'un rôle négligeable dans les phénomènes étudiés.

Il convient de remarquer que pour les illites ([4]), pour les montmorillonites ([5]) et d'autres phyllites, il peut exister en milieu acide des quantités parfois très importantes d'aluminium déplaçable, qui peut jouer un rôle considérable dans les phénomènes de rétention de l'acide phosphorique. C'est par suite de la présence éventuelle de cet aluminium déplaçable que des erreurs d'interprétation peuvent être commises dans l'étude de ces problèmes, surtout si, afin de réaliser des milieux à force ionique constante, des sels sont introduits dans les solutions, à des concentrations élevées.

(*) Séance du 4 septembre 1967.

([1]) J. Wyart, *Le silicium dans la nature, Nouveau traité de Chimie minérale*, publié sous la direction de Paul Pascal, VIII, 2e fascicule, p. 189.
([2]) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 2, 1935, p. 1884.
([3]) J. Lacroix et G. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4797.
([4]) H. Margulis, *Thèse Doctorat d'État*, Toulouse, 1939.
([5]) P. Marini, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Toulouse, 1965.

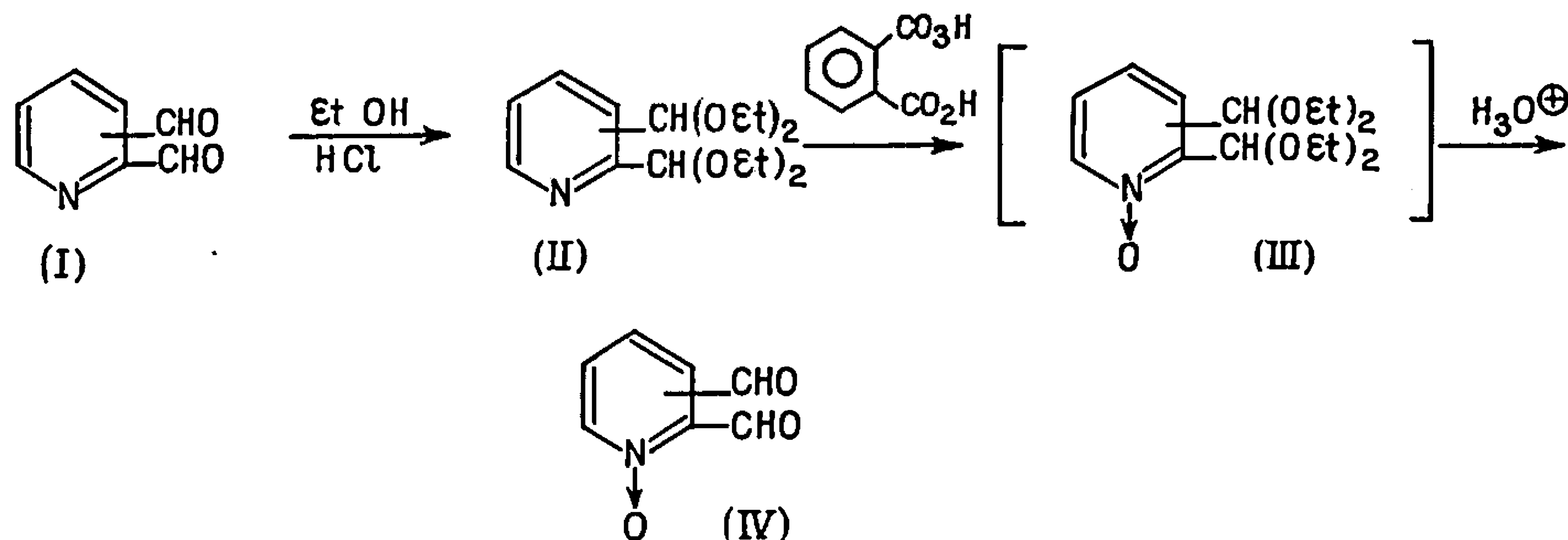
(*Laboratoire de Chimie du Sol,
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, avenue de Muret, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les diformylpyridine* N-*oxydes*. Note (*) de MM. **Guy Quéguiner, Michel Alas** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

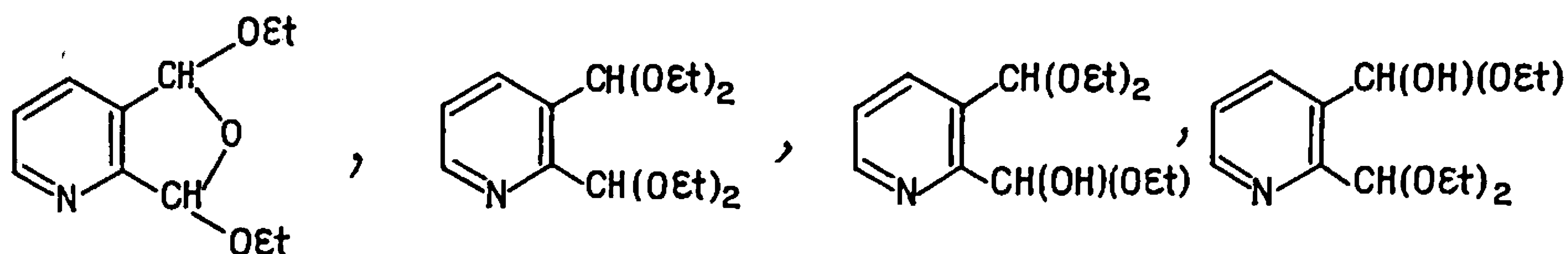
On a synthétisé les diformyl-2.3; -2.4; -2.5; -2.6 pyridine N-oxydes. On a obtenu, à partir de la diformyl-2.3 pyridine, la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_1-oxyde.

Cherchant à préparer les diformylpyridine N-oxydes, Jerchel, Heider et Wagner [1] ont pu seulement synthétiser la diformyl-2.6 pyridine N-oxyde en oxydant la lutidine-2.6 N-oxyde par l'anhydride sélénieux; cette méthode ne permet pas d'accéder aux autres isomères. Nous avons pu obtenir les diformyl-2.3; -2.4; -2.5 et -2.6 pyridine N-oxydes à partir des diformylpyridines correspondantes que deux d'entre nous ont décrites [2].

Les diformylpyridines (I) sont acétalisées (II) par l'alcool éthylique, puis les noyaux sont transformés en pyridine N-oxydes (III) par l'acide monoperphtalique. Les bisdiéthoxyméthylpyridine N-oxydes, non isolées à l'état de pureté analytique, sont hydrolysées en diformylpyridine N-oxydes (IV).



Les diacétals sont caractérisés par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge. La diformyl-2.3 pyridine nous a conduits au mélange de diacétals et d'hémiacétals-acétals suivant :



qui est traité comme les diacétals simples des autres diformylpyridines.

Le passage au N-oxyde est effectué à 18°C avec un excès de peracide (5 fois la quantité théorique). Après réduction de l'excès de peracide par l'anhydride sulfureux, on hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique à 3 %.

Les spectres infrarouges des diformylpyridine N-oxydes ont été comparés à ceux des diformylpyridines correspondantes. On observe pour tous les isomères un déplacement de la bande caractéristique du carbonyle vers les grandes longueurs d'ondes.

TABLEAU I.

	N → O.	C—H arom.	C=O.	C=C/C=N.
Diformyl-2.3 pyridine ($CHCl_3$)	–	3 060	1 715	1 585
	–	3 030	1 705	1 570
	–	–	1 700	–
Diformyl-2.3 pyridine N-oxyde (KBr)	1 240	3 080	1 695	1 615
	840	3 000 *e*	1 690 *e*	1 580
	–	–	–	1 550
Diformyl-2.4 pyridine (KBr)	–	3 070	–	–
	–	–	1 705	1 590
	–	3 050	1 690	1 555
Diformyl-2.4 pyridine N-oxyde (KBr)	1 250	3 070	1 700	1 605
	837	3 010	1 685	1 540
Diformyl-2.5 pyridine (KBr)	–	3 020	1 720	1 580
	–	–	1 690	1 560
Diformyl-2.5 pyridine N-oxyde (KBr)	1 250	3 105	1 700	1 600
	850	3 050	1 685	1 555
Diformyl-2.6 pyridine (KBr)	–	3 080	1 710	1 580
	–	3 020	1 690	1 560
Diformyl-2.6 pyridine N-oxyde (KBr)	1 250	3 050	1 700	1 590
	850	3 040	1 670	1 545

e : épaulement.

Les fréquences correspondant aux bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1}. Ces spectres ont été obtenus à l'aide d'un « Leitz III G ».

La comparaison des spectres de résonance magnétique nucléaire des diformylpyridines et des diformylpiridine N-oxydes permet d'observer un effet diamagnétique sur les protons aromatiques de ces derniers, effet important s'ils se trouvent en position -2.4 ou 6, moins important s'ils se trouvent en position 3 ou 5.

On constate donc que la fixation de l'atome d'oxygène sur l'azote modifie surtout l'environnement magnétique des sommets ortho et para.

Les signaux correspondant aux différents protons sont donnés dans le tableau II. Les signaux sont exprimés en parties par million. Les spectres ont été tracés à l'aide d'un appareil «Varian A 60». Le solvant utilisé est le diméthylsulfoxyde deutérié.

TABLEAU II.

	Proton aldéhydique.					Proton aromatique.				
	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.	4.	5.	6.
Diformyl-2.3 pyridine...........	10,3	10,8	–	–	–	–	–	8,2	7,8	8,8
Diformyl-2.3 pyridine N-oxyde...	10,2	10,45	–	–	–	–	–	7,8	7,8	8,7
Diformyl-2.4 pyridine...........	10,2	–	10,3	–	–	–	8,4	–	8,2	9,2
Diformyl-2.4 pyridine N-oxyde...	9,8	–	10,1	–	–	–	8,0	–	7,8	8,3
Diformyl-2.5 pyridine...........	10,2	–	–	10,3	–	–	8,2	8,6	–	9,4
Diformyl-2.5 pyridine N-oxyde...	9,8	–	–	10,1	–	–	7,6	7,6	–	8,6
Diformyl-2.6 pyridine...........	10,2	–	–	–	10,2	–	8,3	8,3	8,35	–
Diformyl-2.6 pyridine N-oxyde...	10,5	–	–	–	10,5	–	8,1	7,6	8,1	–

Voici les caractéristiques de ces diformylpyridine N-oxydes.

1. *Diformyl*-2.3 *pyridine* N-*oxyde*. — Cristaux jaunes; F 128°C (tube scellé car ce produit est très hygroscopique). Rdt 26 % (par rapport à la diformyl-2.3 pyridine).

Analyse : $C_7H_5NO_3$, calculé %, C 55,63; H 3,34; N 9,27; trouvé %, C 55,7; H 3,4; N 9,1.

2. *Diformyl*-2.4 *pyridine* N-*oxyde*. — Cristaux blancs; F 148°C. Rdt 60 % (par rapport au diacétal).

Analyse : $C_7H_5NO_3$, calculé %, C 55,63; H 3,34; N 9,27; trouvé %, C 55,4; H 3,4; N 9,0.

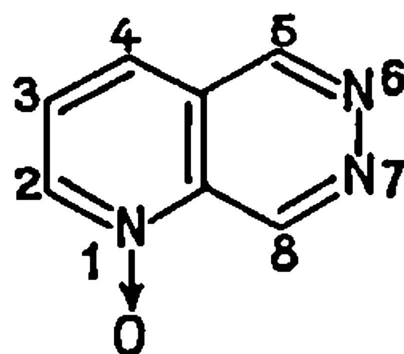
3. *Diformyl*-2.5 *pyridine* N-*oxyde*. — Cristaux jaunes; F 208°C. Rdt 75 %.

Analyse : $C_7H_5NO_3$, calculé %, C 55,63; H 3,34; N 9,27; trouvé %, C 55,5; H 3,0; N 9,3.

4. *Diformyl*-2.6 *pyridine* N-*oxyde*. — Cristaux blancs; F 188°C. Rdt 50 %.

Analyse : $C_7H_5NO_3$, calculé %, C 55,6; H 3,34; N 9,27; trouvé %, C 55,4; H 3,4; N 9,0.

Nous avons préparé la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_1-oxyde par condensation de l'hydrazine sur la diformyl-2.3 pyridine N-oxyde.



La pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_1-oxyde se présente sous forme de microcristaux blancs qui fondent à 216°C avec sublimation.

Le spectre infrarouge (KBr) comporte à 1250 cm^{-1} une bande d'absorption caractéristique de la liaison N → O.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les signaux suivants : $8,9.10^{-6}$, H_2; $8,2.10^{-6}$, H_3 et H_4; $10,1.10^{-6}$, H_5; $9,95.10^{-6}$, H_8.

Analyse : $C_7H_5NO_3$, calculé %, C 57,14; H 3,40; N 28,57; trouvé %, C 57,1; H 3,7; N 28,7.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont dus à Mme Salaün.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) JERCHEL, HEIDER et WAGNER, *Ann.*, 613, 1958, p. 153.
(2) G. QUÉGUINER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
(3) A. R. KATRITZKY et A. M. MONRO, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2182.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen,
B. P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité radicalaire des mono-méthyl-pyridines, des diméthyl-2.6 et 3.5 pyridines et de leurs acides conjugués* (1). Note (*) de MM. **Gaston Vernin** et **Henri-J. M. Dou**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité radicalaire vis-à-vis des radicaux libres phényle des picolines et des diméthyl-2.6 et 3.5-pyridines a été établie par la méthode des réactions de compétition. La forte augmentation de réactivité due à la substitution du cycle pyridinique par des groupements méthyle est mise en évidence. Dans le cas des deux diméthyl-pyridines étudiées, cet accroissement n'est pas additif. Les valences libres et énergies de polarisation radicalaire expérimentales, ont d'autre part été calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus en utilisant pour valeur de β celle de la pyridine soit, 17 kcal.

1. Dans le cadre d'une étude générale intéressant la réactivité radicalaire de certains hétérocycles azotés, nous avons décrit, dans une Note précédente, les divers pourcentages de substitution obtenus en utilisant pour substrat les picolines et les lutidines, et en prenant pour source de radicaux le peroxyde de benzoyle (2). Afin de compléter cette étude, nous nous sommes attachés à déterminer la réactivité radicalaire de ces différents substrats par la méthode des réactions de compétition. Nous avons dans tous les cas utilisé deux témoins en quantité équimoléculaire : le nitrobenzène et le benzène, afin d'éliminer tout effet parasite du solvant dans l'établissement de la réactivité (3).

D'une manière générale nous avons mis en évidence une participation anormale du nitrobenzène dans les réactions de compétition avec certaines molécules aza-aromatiques [(4), (5)] : le pourcentage en isomères aza-aromatiques phénylés est parfois très différent de celui mis en évidence si le nitrobenzène est absent du milieu réactionnel, et la réactivité est, dans

(*a*) *Molécule neutre.* (Température de réaction : 110°.)

Substrat.	Réactivité totale par rapport au benzène.	Positions.	Constantes de vitesse relatives par rapport à une position du benzène.
Méthyl-2	0,9	3	1,6
		4	0,81
		5	1,08
		6	1,92
Méthyl-3	1,45	2	4,17
		4 et 5	Non séparées
		6	1,39
Méthyl-4	1,25	2 ou 6	2,25
		3 ou 5	1,5
Diméthyl-2.6	2	3 ou 5	5
		4	1,92
Diméthyl-3.5	2,2	2 ou 6	4,55
		4	4,09

(*b*) *Acide conjugué*. (Température de réaction : 118°.)

Substrat.	Réactivité totale par rapport au benzène.	Positions.	Constantes de vitesse relatives par rapport à une position du benzène.
Méthyl-2	1,90	3	2,4
		4	1,1
		5	2,3
		6	5,5
Méthyl-3	7	2	21
		4 et 5	Non séparées
		6	9
Méthyl-4	2,95	2 ou 6	6,4
		3 ou 5	2,4
Diméthyl-2.6	1,5	3 ou 5	2,7
		4	3,6
Diméthyl-3.5	10	2 ou 6	18
		4	24

certains cas, dépendante de la concentration en nitrobenzène utilisée. Pour éviter cet inconvénient, nous avons complété nos résultats par des essais réalisés en compétition avec le benzène; nous nous sommes alors heurtés au caractère « lent » de ce solvant ([6]) qui, par la pluralité des produits secondaires formés, conduit à une sous-estimation de la réactivité du substrat étudié. Nos résultats représentent une moyenne d'au moins trois réactions différentes et ils devraient refléter correctement la réactivité relative des substrats pyridiniques étudiés. Le témoin idéal serait certainement la pyridine, mais des difficultés d'ordre analytique nous interdisent encore cette utilisation.

2. Discussion. — Les résultats précédents ont été traités par la méthode générale de Augood et Williams ([7]) dont la formulation fait intervenir un paramètre β qui, avec une valeur prise égale à 17 kcal [suivant en cela les corrélations effectuées par R. D. Brown ([8]) avec la pyridine] nous conduit aux résultats suivants :

Composés.	Milieu.	Positions.	Valence libre expérimentale.	Énergie de localisation radicalaire expérimentale (— β).
Méthyl-2	Neutre	3	0,409	2,51
		4	0,393	2,54
		5	0,398	2,53
		6	0,413	2,50
	Acide	3	0,418	2,49
		4	0,400	2,52
		5	0,418	2,49
		6	0,437	2,45
Méthyl-2	Neutre	2	0,431	2,46
		4 et 5	Non séparées	
		6	0,450	2,42
	Acide	2	0,468	2,39
		4 et 5	Non séparées	
		6	0,450	2,42

Composés.	Milieu.	Positions.	Valence libre expérimentale.	Énergie de localisation radicalaire expérimentale (— β).
Méthyl-4	Neutre	2 ou 6	0,416	2,49
		3 ou 5	0,407	2,51
	Acide	2 ou 6	0,441	2,44
		3 ou 5	0,418	2,49
Diméthyl-2.6	Neutre	3 ou 5	0,435	2,46
		4	0,413	2,50
	Acide	3 ou 5	0,421	2,48
		4	0,427	2,47
Diméthyl-3.5	Neutre	2 ou 6	0,432	2,46
		4	0,430	2,47
	Acide	2 ou 6	0,464	2,40
		4	0,471	2,38

L'examen des divers résultats obtenus met en relief le fort accroissement de réactivité des sommets adjacents au groupement méthyle substituant le cycle pyridinique. Cet accroissement de réactivité est fonction de la position du substituant sur le cycle et il semble, d'après les résultats obtenus, que ce soit la position 4 qui apporte le moins d'accroissement dans la réactivité, soit globale, soit des positions adjacentes. Dans le cas des acides conjugués on peut remarquer le très net accroissement de réactivité introduit par protonation. Ici, cette augmentation est fonction de la place du substituant sur le cycle, puisque la méthyl-3 et la diméthyl-3.5 pyridine conduisent au maximum de l'augmentation de réactivité, accroissement de beaucoup plus important que celui observé lors du passage de la pyridine à son acide conjugué [10].

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) Avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(2) G. Vernin, H.-J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1762.

(3) H.-J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, 1967 (sous presse).

(4) H.-J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(5) H.-J. M. Dou et G. Vernin, Communication à la Réunion de la Société chimique, Section de Marseille-Nice, avril 1967.

(6) G. H. Williams, *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon Press, New-York, 1963.

(7) H.-J. M. Dou et B. M. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3815.

(8) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1, 1956, p. 273.

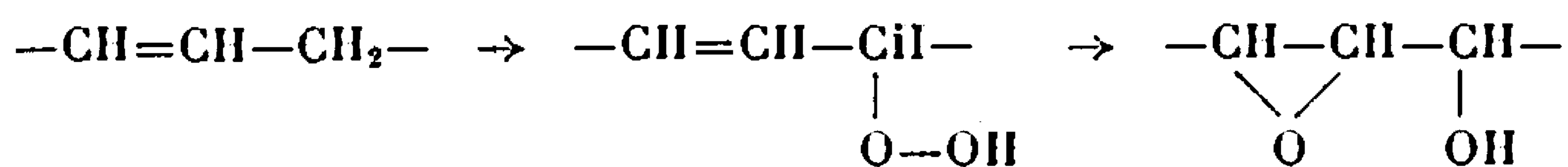
(9) Mme J. M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.

(10) H.-J. M. Dou et B. M. Lynch, *Tetrahedron Letters*, 14, 1965, p. 897.

(H. J. M. D. : *Laboratoire de Recherche de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle de Marseille, Faculté des Sciences, Saint-Jérôme;*
G. V. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Marseille, Section Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

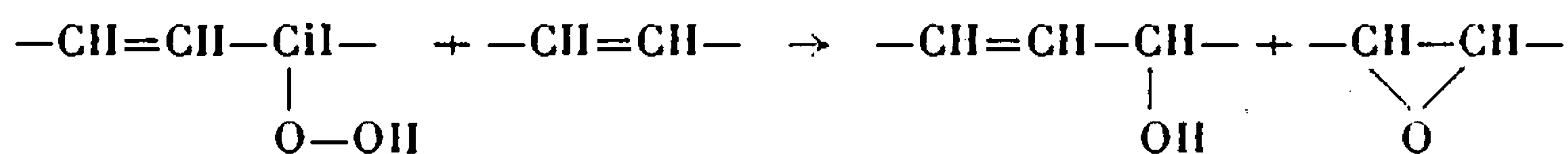
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'hydroxy-époxy-stéarate de méthyle par autoxydation d'oléate de méthyle.* Note (*) de M. **Charles Paquot**, Mlle **Jacqueline Mercier** et Mme **Félicie Reveillon**, présentée par M. Georges Champetier.

Par autoxydation d'oléate de méthyle en présence de quantités catalytiques de sels de vanadium il y a formation prépondérante d'hydroxy-époxy-stéarate de méthyle par isomérisation du peroxyde formé transitoirement :

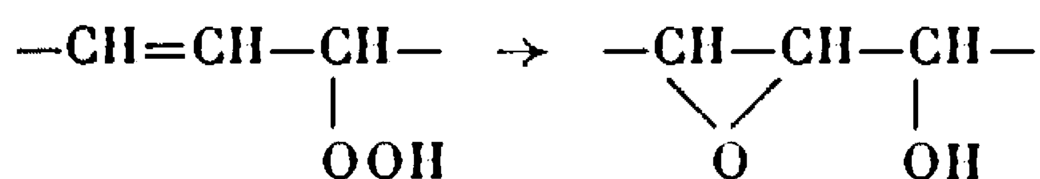


Il est bien connu que l'autoxydation de l'oléate de méthyle (*cis*-octadécène-9 oate de méthyle) effectuée à température inférieure à 70-75°C, conduit exclusivement à la formation d'hydroperoxydes de structure *trans* à l'exclusion d'époxyperoxydes, et l'on a plus récemment mis au point des techniques d'extraction permettant de concentrer de tels hydroperoxydes [*voir*, par exemple, (1)].

Il est aussi connu que de tels hydroperoxydes sont susceptibles d'être réduits en énols par un autre composé éthylénique, tel une autre molécule d'oléate de méthyle, cette dernière étant alors époxydée :



Par contre, l'isomérisation d'un hydroperoxyde en un époxy-alcool envisagée parfois, n'a pas été mise en évidence de façon certaine, si ce n'est en très faibles proportions :



Une telle isomérisation a été mise en évidence en quantité appréciable (2) dans le cas d'hydrocarbures éthyléniques à courte chaîne, tel le méthyl-4 pentène-2, par réarrangement catalytique en présence de sels de métaux de transition (vanadium et tungstène notamment).

Il nous a, par suite, paru intéressant d'étudier la transformation directe de l'oléate de méthyle en hydroxy-époxy-stéarate de méthyle par autoxydation catalysée.

Les autoxydations ont été effectuées à 50°C par barbotage d'oxygène dans de l'oléate de méthyle pur, contenant en solution du stéarate de vanadyle (à la concentration de 100.10^{-6}, compté en métal). On constate que, dans ces conditions, la teneur en peroxydes est toujours très faible, et atteint un palier, que la teneur en composés oxyranes croît régulièrement jusqu'à un palier représentant environ 45 % de rendement.

Ces derniers sont dosés, soit par l'acide bromhydrique en solution dans l'acide acétique ([3]), soit par l'acide chlorhydrique en solution dans l'oxyde d'éthyle ([4]).

A titre d'exemple, le tableau I indique en fonction du temps d'autoxydation et pour deux essais différents les teneurs en hydroperoxydes et en composés oxyranes, comptées en molécules pour 100 molécules de mélange.

TABLEAU I.

Essai A.			Essai B.		
Temps (h).	Hydro-peroxydes (%).	Composés oxyranes (%).	Temps (h).	Hydro-peroxydes (%).	Composés oxyranes (%).
0.....	0	0	0.....	0	0
65.....	0,43	10,2	236.....	1,96	27,0
92.....	0,72	13,3	290.....	2,40	35,6
162.....	1,16	22,2	333.....	2,66	–
213.....	1,82	28,0	403.....	2,82	42,7
256.....	2,81	29,2	472.....	2,70	43,9

Les produits obtenus après de telles opérations sont constitués par un mélange assez complexe, dont les principaux constituants sont, de l'oléate non entré en réaction, les hydroperoxydes, les composés provenant de l'évolution usuelle des hydroperoxydes (esters comportant en plus un groupement cétone, un groupement époxy, un groupement alcool éthylénique, donc en fait, un atome d'oxygène supplémentaire) et enfin les époxy-alcools attendus (contenant donc 2 atomes d'oxygène supplémentaires), enfin éventuellement les produits de coupure, ou de polymérisation, provenant de l'évolution classique des hydroperoxydes.

Ce mélange est d'abord fractionné par extraction liquide-liquide, les deux solvants étant l'hexane et le méthanol aqueux à 90 %. Chacune des deux fractions obtenues est ensuite séparée en ses constituants par chromatographie en couche mince de silice (éluant : éther de pétrole-oxyde d'éthyle : 50/50).

La fraction hexanique représentant 60 à 65 % du produit brut de réaction se révèle contenir la majorité de l'oléate n'ayant pas réagi, ainsi que des composés à un atome d'oxygène supplémentaire (époxy, cétoester saturé et hydroxyester non saturé); la fraction méthanolique (35 à 40 % du produit brut de réaction) contient, outre des traces d'oléate et d'hydroperoxyde, les composés à 2 atomes d'oxygène supplémentaires. En chromatographiant celle-ci sur une couche épaisse de silice, selon une technique dérivant de celle décrite récemment par Perron et coll. ([5]) et en éluant trois fois pour un mélange chlorure de méthylène-oxyde d'éthyle (95/5) il est possible de séparer nettement ces produits à 2 atomes d'oxygène supplémentaires en deux fractions à peu près équivalentes (désignées par A_1 et A_2). La fraction A_1 a un R_f identique à celui de l'hydroxy-

époxy-stéarate de méthyle obtenu par époxydation du ricinoléate de méthyle, tandis que la fraction A_2 a un R_f légèrement supérieur. Cette technique permet de fractionner en une opération environ 200 mg de produit.

Les spectres infrarouges des fractions A_1 et A_2, effectués à très basse température sont très voisins et présentent les bandes caractéristiques de la fonction alcool secondaire, et celle de la fonction époxyde *trans* (890 cm^{-1}). Or, on sait que l'hydroperoxyde dérivé de l'oléate de méthyle *cis* a une structure *trans*, donc l'isomérisation de ce peroxyde en hydroxy-époxy s'est effectuée sans changement de la structure au niveau de la double liaison, ce qui est logique.

D'autre part, l'analyse centésimale des fractions A_1 et A_2 correspond bien à la structure attendue $C_{19}H_{36}O_4$.

TABLEAU II.

	C %.		H %.	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
A_1	69,45	69,54	11,04	11,32
	–	69,42	–	11,09
A_2	69,45	68,89	11,04	11,38
	–	68,73	–	11,00

Il semble donc que les fractions A_1 et A_2 soient deux isomères d'hydroxy-époxy-stéarate de méthyle. Une étude ultérieure permettra de résoudre ce point.

D'autre part, il est possible de préparer de l'hydroperoxyde d'oléate de méthyle à une concentration élevée, et de traiter celui-ci par une quantité catalytique d'un composé vanadique (acétyl-acétonate de vanadyle); on constate que le produit principal de la réaction est identique au mélange précédent des composés A_1 et A_2, ce qui confirme la formation de ceux-ci par isomérisation d'hydroperoxyde.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) A. HAUTFENNE, *Rev. Ferment. Ind. alim.*, 21, 1966, p. 130, 176 et 218; 22, 1967, p. 21.
(2) K. ALLISON, P. JOHNSON, G. FORSTER et M. SPARKE, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 5, 1966, p. 166.
(3) A. DURBETAKI, *Anal. chem.*, 28, 1956, p. 2000.
(4) Méthode normalisée A. O. C. S., Cd 9-57.
(5) R. PERRON, P. BLANCHARD, H. CHAVERON et M. AUFFRET, *Rev. franç. Corps gras*, 14, 1967, p. 241.

(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S.,*
2, *rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de l'estrone et conversion asymétrique* [1]. Note de MM. **Robert Bucourt**, **Michel Vignau** et **Jean Weill-Raynal**, présentée par M. Léon Velluz.

La transformation de la 2-méthyl 2-carbéthoxy-éthyl-cyclopentane 1,3-dione à caractère prochiral, en son monocétal racémique, permet la synthèse totale de l'estrone naturelle, par une « conversion asymétrique » qui assure l'emploi des deux antipodes.

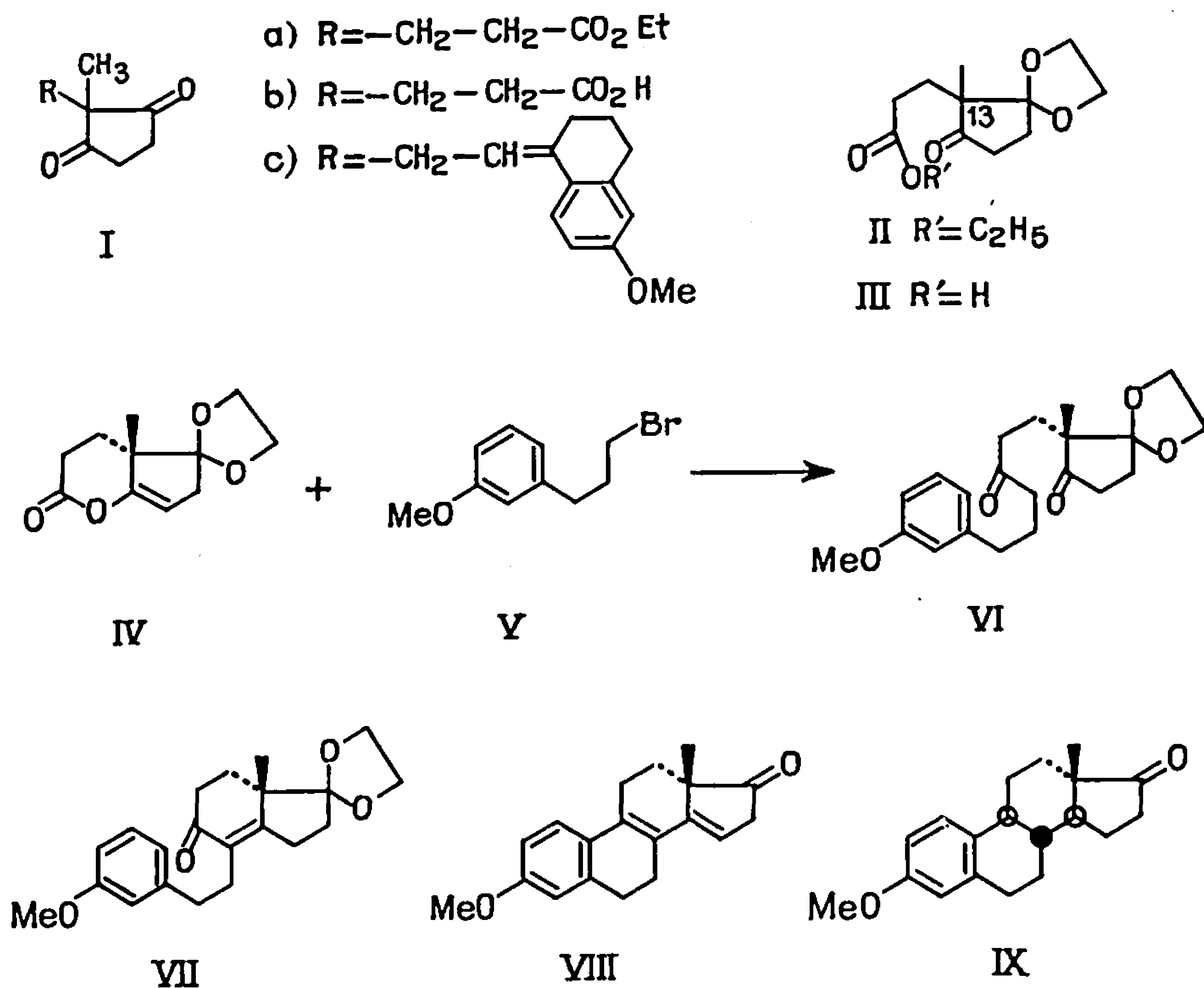
S'il est exact que la perte de matière par dédoublement peut être écartée en synthèse totale stéroïde grâce à l'emploi de microorganismes lors de la monoréduction asymétrique d'une cyclopentane 1,3-dione de type I [(2), (3)], l'arrangement prochiral particulier que représente ce type de dicétone nous a permis d'éviter cette perte de matière par un procédé purement chimique très court. La chiralité apparaît par modification d'un seul des deux carbonyles : le racémique ainsi formé est dédoublé et le mauvais isomère est immédiatement récupérable par retour à la dione de départ I. On peut dès lors, selon ce mode, effectuer la préparation d'un stéroïde optiquement actif avec utilisation intégrale de la matière première.

a. Nous avons appliqué ce principe général à la synthèse de l'estrone naturelle à partir de la 2-méthyl 2-carbéthoxy-éthyl-cyclopentane 1,3-dione (I*a*), facilement accessible [4] par réaction de Michael entre l'acrylate d'éthyle et la 2-méthyl-cyclopentane 1,3-dione [5]. La monocétalisation de la dione I*a* et la saponification de l'ester II conduisent à un acide III (F 66°), dédoublable par la cinchonine, dont l'énantiomère offrant un dichroïsme circulaire positif ($\Delta\varepsilon = +0{,}49$ à 307 mμ et $+0{,}46$ à 297 mμ en dioxane) présente dans la future position 13 la configuration absolue des stéroïdes naturels. L'antipode est récupéré par l'hydrolyse acide du cétal qui fait disparaître la chiralité en restaurant la dione I*b*.

Ce procédé est plus direct que la réduction d'un seul carbonyle de la dione I*c* décrite récemment [6] qui offre la possibilité d'un dédoublement par l'intermédiaire de l'hémisuccinate et d'une récupération de l'antipode par oxydation.

b. La lactonisation du monocétal optiquement actif conduit à la δ-lactone IV (F 56°, $\Delta\varepsilon = -11$ à 229 mμ en dioxane) qui se prête bien à une condensation de Grignard avec le dérivé magnésien du *m*-anisyl 3-bromopropane (V) [7]. Sans isolement de la dione VI, la cyclisation alcaline conduit à la cétone éthylénique VII déjà obtenue en série racémique [7]. Au cours des transformations décrites, aucune racémisation n'est à craindre puisqu'on utilise des réactifs respectant la fonction cétalique.

Un traitement acide la cétone éthylénique VII permet de réaliser la seconde cyclisation avec clivage simultané du cétal. La chiralité est conservée, car la configuration du carbone 13 est maintenue par le système bicyclique. On obtient ainsi la méthyldiènestrone VIII (F. 143°, $[\alpha]_D$ — 103°



en $CHCl_3$) dont la conversion en O-méthylestrone (IX), déjà décrite en série racémique ([7]), a été effectuée ici en série optiquement active.

Nous proposons le nom de *conversion asymétrique* pour désigner le principe d'une telle synthèse qui permet l'utilisation intégrale d'un intermédiaire prochiral sans faire appel à l'induction asymétrique.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14932, déposé le 2 novembre 1966, ouvert à la demande des auteurs, le 18 septembre 1967.

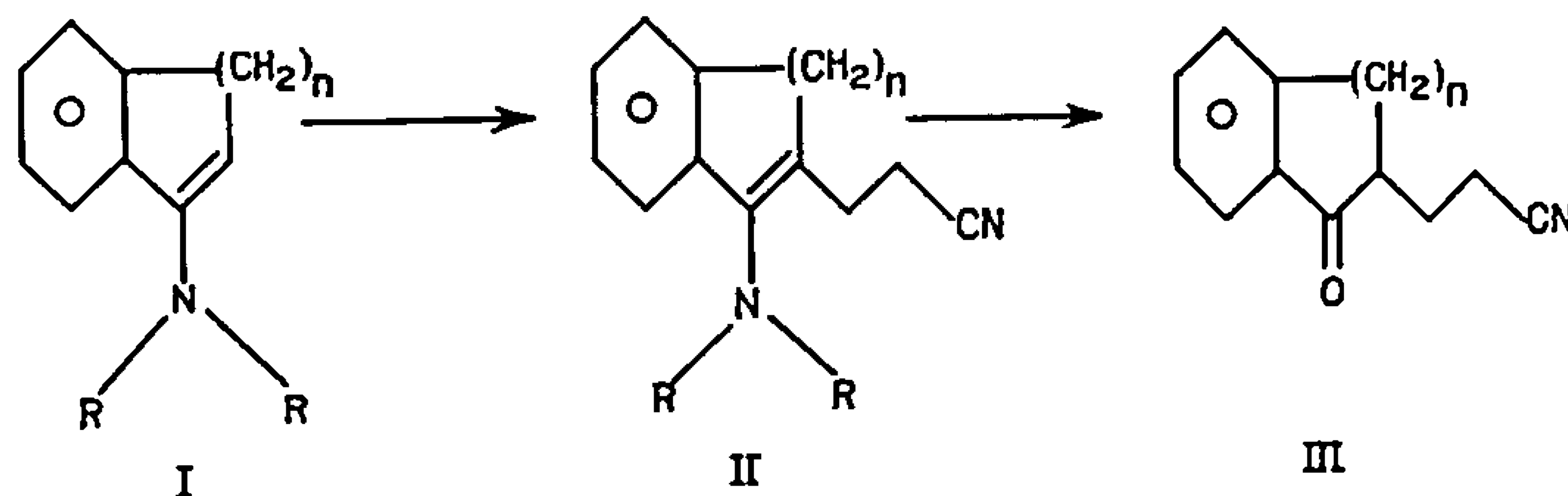
(2) P. Bellet, G. Nominé et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 88.
(3) H. Gibian, K. Kieslich, H. J. Koch, H. Kosmol, C. Rufer, E. Schröder et R. Vössing, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2321.
(4) S. V. Kessar, A. L. Rampal, K. Kumar et R. R. Jogi, *Indian J. Chem.*, 2, 1964, p. 240; *cf.* également R. E. Brown, D. M. Lustgarten, R. J. Stanaback et R. I. Meltzer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1489.
(5) R. Bucourt, A. Pierdet, G. Costerousse et E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 645.
(6) C. H. Kuo, D. Taub et N. L. Wendler, *Chemistry and Industry*, 1966, p. 1340.
(7) G. H. Douglas, J. M. H. Graves, D. Hartley, G. A. Hugues, B. J. Mc Loughlin, J. Siddall et H. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5072.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de composés tricycliques azotés et oxygénés à partir de cyanoéthyl-énamines.* Note (*) de MM. Henri Christol, Claude Montginoul et Mlle Françoise Plénat, transmise par M. Max Mousseron.

A partir d'-α et de β-benzocyclénones, on a pu préparer les cyanoéthyl-énamines correspondantes par action de l'acrylonitrile. Celles-ci, ainsi que les cétones nitriles qui en dérivent permettent d'obtenir des composés tricycliques azotés et oxygénés.

Les cétoénamines I et IV ont été préparées par la méthode de l'entraînement azéotropique à partir des α ou β-benzocyclénones correspondantes et de la pyrrolidine. Seule l'énamine de l'α-tétralone possède un noyau pipéridinique ([1]). Nous avons condensé, en tube scellé à 60-100°C, les cétoénamines I et IV avec l'acrylonitrile qui, utilisé en excès, joue également le rôle de solvant. La durée de la réaction varie suivant le composé envisagé. Les rendements sont de l'ordre de 50 à 65 %.



(*a*) $n = 1$, $R — R = —CH_2—(CH_2)_2—CH_2—$.
(*b*) $n = 2$, $R — R = —CH_2—(CH_2)_3—CH_2—$.
(*c*) $n = 3$, $R — R = —CH_2—(CH_2)_2—CH_2—$.

Nous avons ainsi obtenu les énamino-nitriles suivants :

II *a* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 242 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}^{film}$ 1595 cm⁻¹ ; $\lambda_{max}^{éther}$ mμ (log ε) : 244 (4,050); 251 (4,000); 289 (3,372); 299 (3,302).

II *b* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 248 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}^{film}$ 1625 cm⁻¹ ; $\lambda_{max}^{éther}$ mμ (log ε) : 259 (3,905); 302 (3,522).

II *c* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 245 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}^{film}$ 1615 cm⁻¹ ; $\lambda_{max}^{éther}$ mμ (log ε) : 237,5 (4,07) ; 302 (3,71).

V *a* : F 96°C (éthanol) (calculé %, C 80,67; H 7,56; N 11,76; trouvé %, C 79,79 ; H 7,43 ; N 12,03) ; $\nu_{C\equiv N}^{CCl_4}$ 2 250 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}^{CCl_4}$ 1585 cm⁻¹ ; $\lambda_{max}^{éther}$ mμ (log ε) : 231 (4,00); 306 (4,30).

V *b* : $\nu_{C\equiv N}^{CCl_4}$ 2 245 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}^{CCl_4}$ 1610 cm⁻¹ ; $\lambda_{max}^{éthanol}$ mμ (log ε) : 227,5 (4,012) ; 315 (4,155).

V *c* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 240 cm⁻¹; $\nu_{C=C}^{film}$ 1600 cm⁻¹; $\lambda_{max}^{éther}$ mμ (log ε) : 310 (4,14).

Les composés II et V ont ensuite été hydrolysés en milieu acide acétique-acétate de sodium. Nous avons isolé de cette façon les cétonitriles correspondants avec des rendements de l'ordre de 60 à 95 %.

III *a* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 262 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}^{film}$ 1727 cm^{-1}; $\lambda_{max}^{éthanol}$ mμ (log ε) : 246 (4,063) ; 291 (3,387); DNP : F 219°C (benzène) (calculé %, C 59,17; H 4,10; N 19,17; trouvé %, C 59,19; H 4,13; N 19,12).

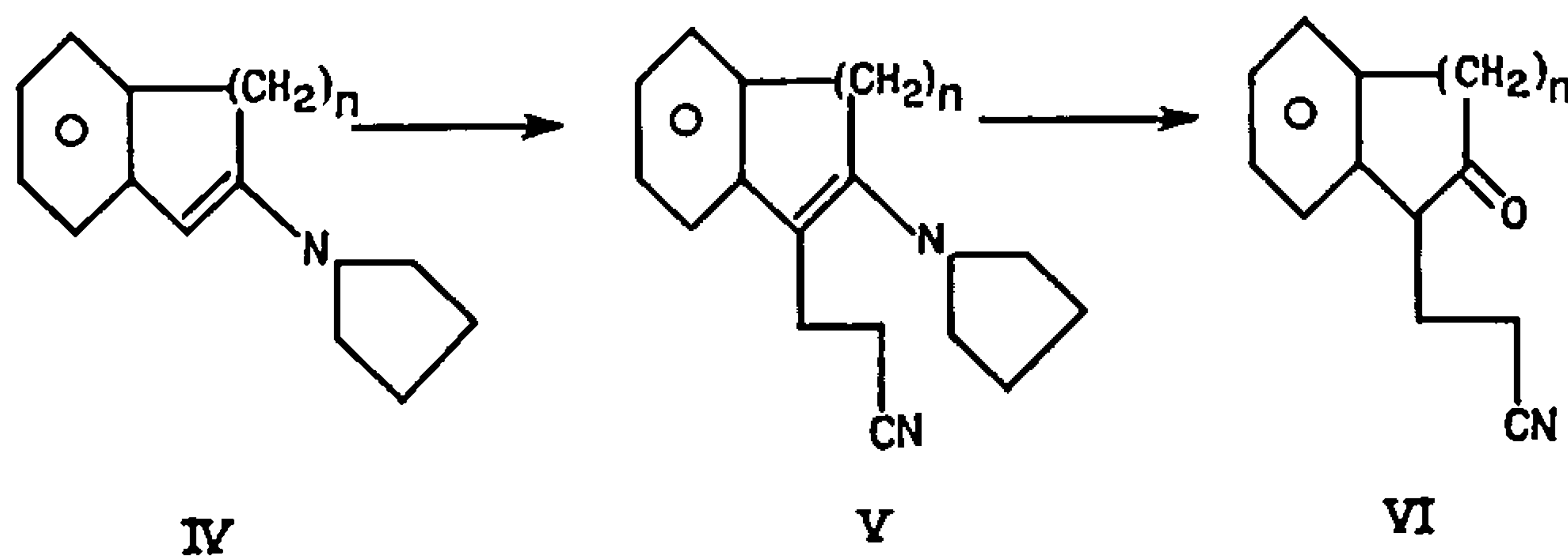
III *b* : F 63-64°C (éther de pétrole) (calculé %, N 7,03; trouvé %, N 6,97) ; $\nu_{C\equiv N}^{CCl_4}$ 2 250 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1680 cm^{-1} ; $\lambda_{max}^{éthanol}$ mμ (log ε) : 208,5 (4,365) ; 248,5 (4,107); 292,5 (3,282); DNP : F 223°C (benzène) (calculé %, N 18,46; trouvé %, N 18,59).

III *c* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 250 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}^{film}$ 1690 cm^{-1} ; $\nu_{max}^{éthanol}$ mμ (log ε) : 209 (4,263); 247 (3,885); 287,5 (3,041); DNP : F 192°C (éthanol-benzène) (calculé %, N 17,81; trouvé %, N 17,93).

VI *a* : $\nu_{C\equiv N}^{CCl_4}$ 2 247 cm^{-1}; $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1750 cm^{-1}.

VI *b* : $\nu_{C\equiv N}^{film}$ 2 245 cm^{-1}; $\nu_{C=O}^{film}$ 1715 cm^{-1}.

VI *c* : F 78°C (éther de pétrole) (²) ; $\nu_{C\equiv N}^{CCl_4}$ 2 250 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1710 cm^{-1} ; DNP : F 168,5°C (benzène) (calculé %, N 17,81; trouvé %, N 17,65).



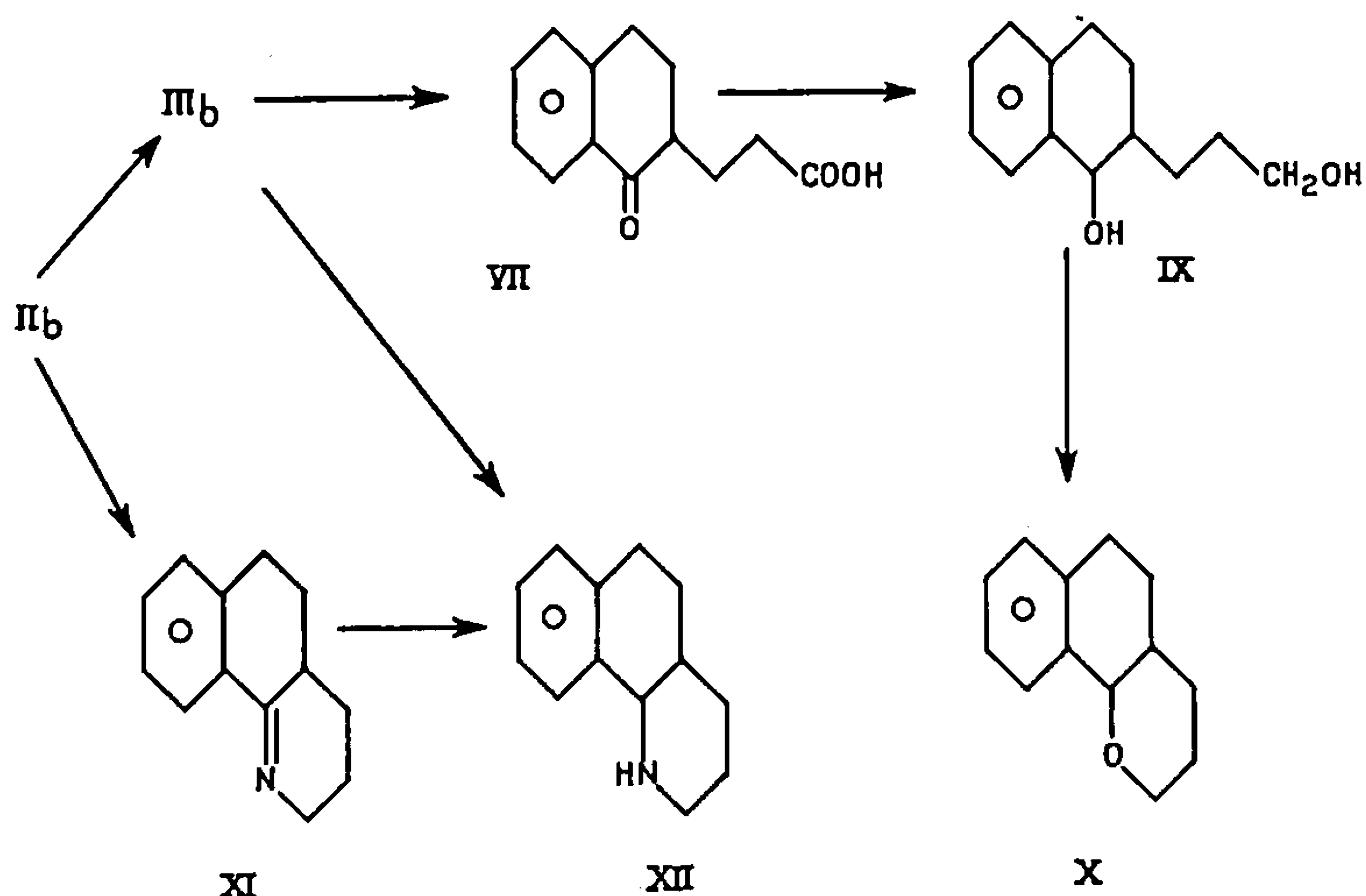
(*a*) $n = 1$.
(*b*) $n = 2$.
(*c*) $n = 3$.

Le cétonitrile III *b*, hydrogéné sous pression (35 atm; 80°C) en milieu éthanolique donne naissance à un mélange de plusieurs produits, parmi lesquels nous avons pu isoler, par chromatographie sur colonne d'alumine avec l'éther comme éluant, le composé XII déjà connu (¹) (Rdt 25 %) $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3 300 cm^{-1}. Chlorhydrate : F 212-240°C (acétone-éthanol) (calculé %, C 69,78; H 8,11; N 6,30; trouvé %, C 69,78; H 8,18; N 6,28).

Ce même composé XII a été aussi obtenu selon (³). L'énamine nitrile II *b* traitée par l'hydrure d'aluminium et de lithium, conduit à l'imine XI, caractérisée par son spectre infrarouge : $\nu_{C=N}^{CCl_4}$ 1635 cm^{-1}. [Il est nécessaire d'opérer sous azote (¹).] Cette imine intermédiaire soumise à l'action du borohydrure de sodium donne l'amine XII.

Le cétonitrile III *b*, hydrolysé à chaud par le réactif de Bradsher (⁴) pendant 4 h 30 mn conduit à l'acide cétonique VII correspondant (Rdt 95 %) F 109-110°C (benzène) (calculé %, C 71,55; H 6,42; trouvé %, C 71,34; H 6,44); $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1690 cm^{-1}; $\nu_{COOH}^{CCl_4}$ 1710-2 940-3 050 cm^{-1}.

Cet acide, estérifié par le diazométhane, donne l'ester méthylique VIII (Rdt 98 %) ; $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1682 cm⁻¹ ; $\nu_{C=O(ester)}^{CCl_4}$ 1735 cm⁻¹ ; DNP : F 186-187 (benzène) (calculé %, C 58,25; H 4,85; N 13,59; trouvé %, C 58,22; H 5,05; N 13,55).



Nous avons réduit l'ester VIII par l'hydrure d'aluminium et de lithium afin d'obtenir le diol correspondant IX : F 91°C (benzène) (calculé %, C 75,72; H 8,73; O 15,53; trouvé %, C 76,15; H 8,62; O 15,51); $\nu_{OH}^{CCl_4(5.10^{-3}M)}$ 3 630-3 400 cm⁻¹.

La déshydratation du diol IX par l'acide paratoluène sulfonique a conduit au benzo-7.8 tétrahydrochromanne X connu ([5]) n^{20} 1,5523; $\nu_{C-O-C}^{CCl_4}$ 1060-1070-1090 cm⁻¹ (calculé %, C 82,97 ; H 8,51 ; O 8,52 ; trouvé %, C 82,77; H 8,52; O 8,67).

(*) Séance du 31 juillet 1967.

([1]) R. F. Parcell et F. P. Hauck, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3468.

([2]) A. Crabb et K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4276.

([3]) M. Robison, B. F. Lambert, L. Dorfman et W. Pierson, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3220.

([4]) A. Vigier et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1817.

([5]) P. L. de Benneville et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3067.

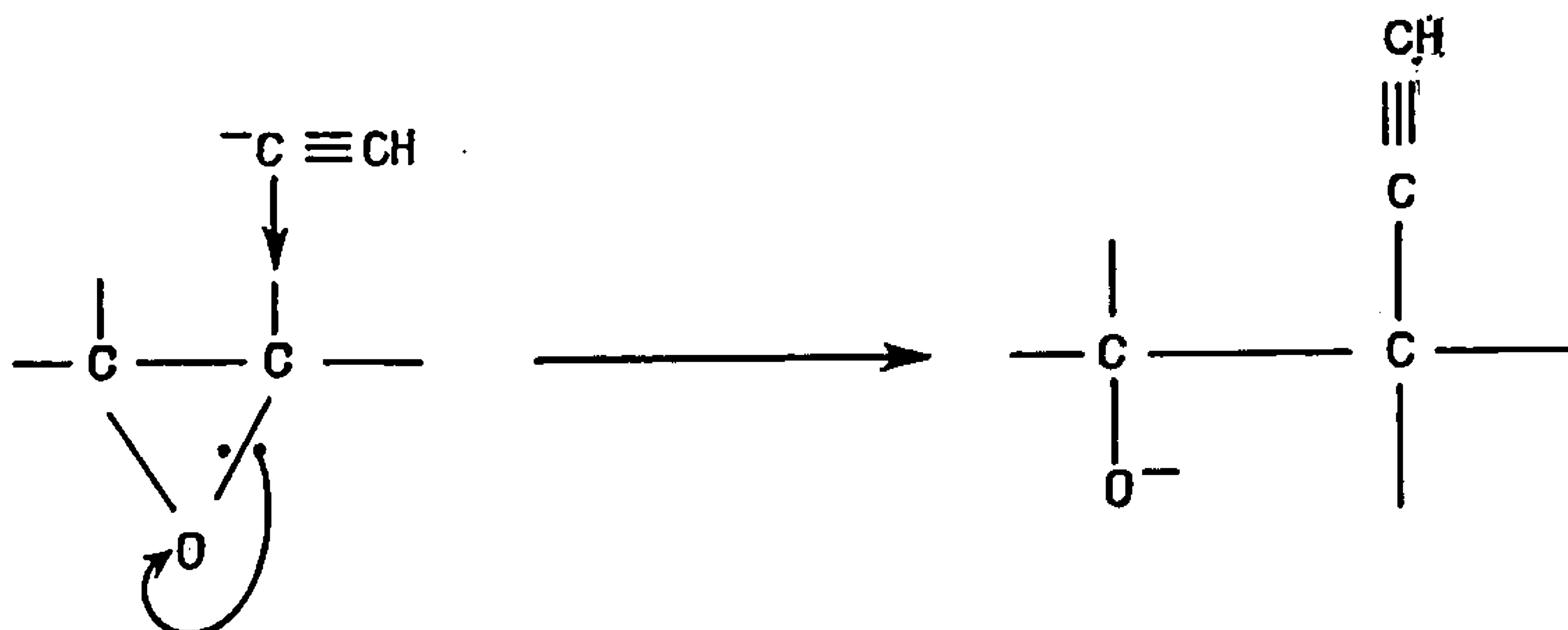
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de synthèse de cyclanols β-acétyléniques.*

Note (*) de Mme **Éliette Casadevall**, MM. **Jean-Claude Jallageas**, **Louis Mion**, Mme **Michèle Mion** et M. **Patrice Moreau**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation de cyclanols β-acétyléniques. Nous l'avons appliquée à la synthèse de cinq nouveaux composés qui sont décrits.

L'utilisation aisée d'un produit commercial, le complexe acétylure de lithium-éthylène-diamine [1], pour l'obtention d'alcools α-acétyléniques par addition d'acétylène sur la double liaison d'un carbonyle [[2], [3], [4]] nous a suggéré l'emploi de ce même complexe pour ouvrir un pont époxydique dans le but d'obtenir des alcools β-acétyléniques.



Les essais que nous avons effectués en série cyclanique sont concluants et il semble que la méthode puisse être généralisable. Elle remplace avec avantage la technique utilisant l'acétylure de sodium préparé au moment de l'emploi à partir d'acétylène gazeux et de sodium dans l'ammoniac liquide [[4], [5]].

Mode opératoire général. — Dans un ballon tricol de 200 ml, équipé avec une ampoule à brome, un agitateur et une entrée d'azote, on place sous courant d'azote, 6 g de complexe acétylure de lithium-éthylène-diamine dans 45 ml de diméthylsulfoxyde sec. On ajoute goutte à goutte en agitant 0,01 mole d'époxyde. Après l'addition, l'agitation est maintenue 12 h à température ambiante sous atmosphère d'azote. On traite alors prudemment avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. On extrait le mélange à l'éther en lavant soigneusement à l'eau, puis avec une solution de chlorure de sodium saturée; après évaporation du

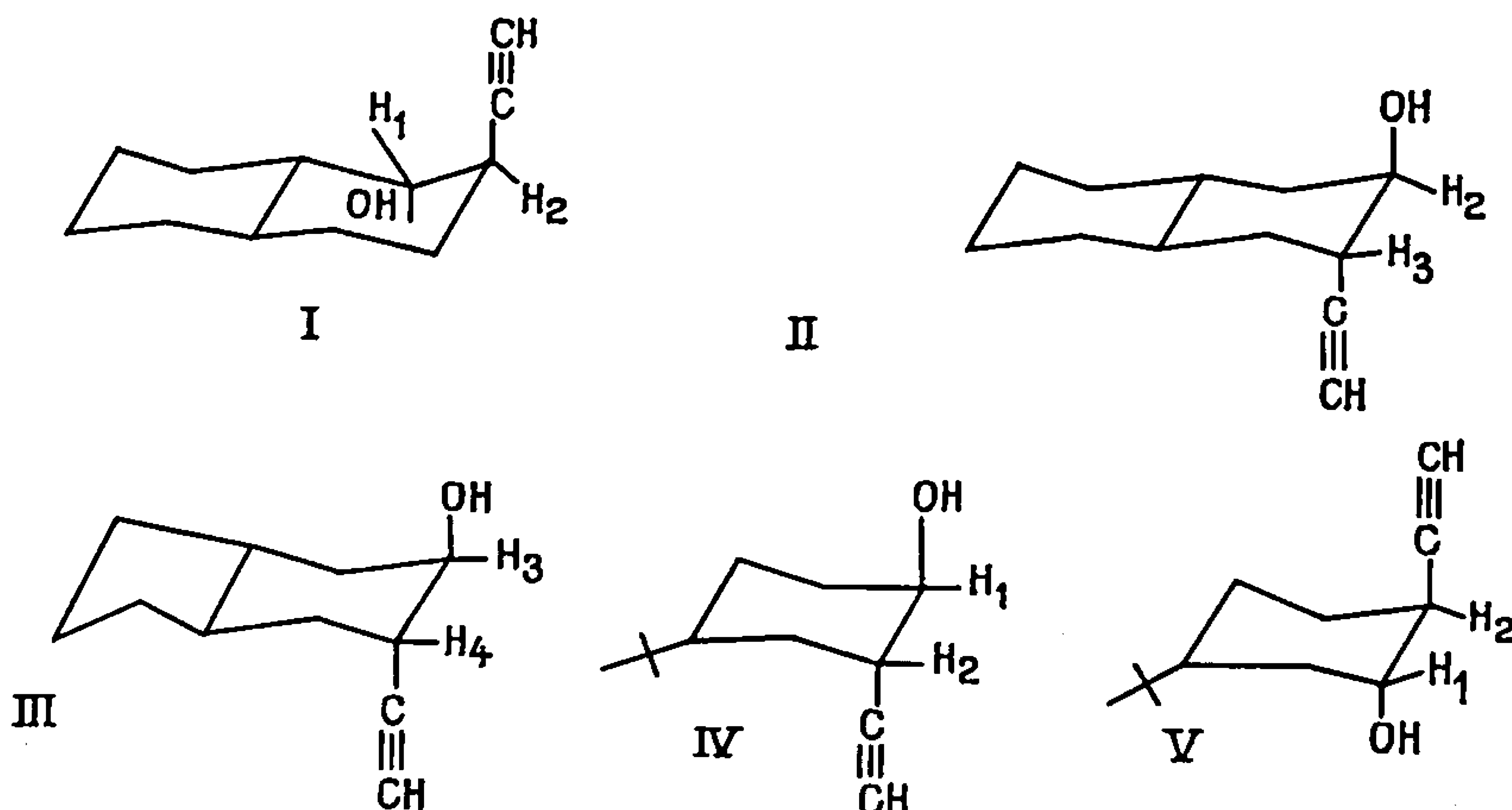
TABLEAU I.

	F (°C).	Infrarouge (ν en cm^{-1}).	R. M. N. En unité δ 10^{-6}.	R. M. N. J (c/s).	Dosages.	C %.	H %.	O %.
(I).............	110	ν (OH) 3 640	≡C—H doublet à 2,15	2,5	Calc.	80,89	10,11	8,99
	(éther-hexane)	ν (≡C—H) 3 320 et 645	H_2 massif à 2,82	8 (*)	Tr.	81,15	10,10	9,05
		ν (C≡C) 2 130	H_1 massif à 3,75	5 (*)				
			O—H singulet à 1,8					
(II)............	62	ν (OH) 3 635	≡C—H doublet à 2,0	2,5	Calc.	80,89	10,11	8,99
	(pentane)	ν (≡C—H) 3 320 et 640	H_3 massif à 2,65	7 (*)	Tr.	81,02	10,22	8,85
		ν (C≡C) 2 125	H_2 massif à 3,99	6 (*)				
			O—H singulet à 3,16					
(III)...........	42	ν (OH) 3 635	≡C—H doublet à 1,97	2,5	Calc.	80,47	9,86	9,64
	(pentane)	ν (≡C—H) 3 320 et 635	H_3 massif à 2,70	7 (*)	Tr.	80,49	9,76	9,76
		ν (C≡C) 2 125	H_4 massif à 4,02	6 (*)				
			O—H singulet à 3,12					
(IV)............	66-67	ν (OH) 3 635	≡C—H doublet à 2,10	2,5	Calc.	80,00	11,11	8,89
	(pentane)	ν (≡C—H) 3 320 et 640	H_2 massif à 2,79	9 (*)	Tr.	79,09	11,23	8,72
		ν (C≡C) 2 215	H_1 massif à 3,97	7 (*)				
			O—H singulet à 1,97					
(V).............	71-72	ν (OH) 3 625	≡C—H doublet à 2,10	2,5	Calc.	80,00	11,11	8,89
	(éther de pét.)	ν (≡C—H) 3 320 et 640	H_2 massif à 2,67	9 (*)	Tr.	80,26	11,09	8,94
		ν (C≡C) 2 125	H_1 massif à 4,15	5 (*)				
			O—H singulet à 1,98					

(*) Largeur à mi-hauteur.

Le solvant utilisé pour déterminer les spectres de R. M. N. était $CDCl_3$ pour (I), (IV) et (V), CCl_4 pour (II) et (III).

solvant, l'éthynylalcool cristallise. Les composés obtenus correspondent aux formules suivantes :



Le rendement de la réaction est quantitatif à partir de l'α-époxy-1.2 décaline *trans* ([6]) pour (I), de l'époxy-2.3 décaline *trans* ([7]) pour (II), de l'époxy-3.4 bicyclo-(4.3.0) nonane *trans* ([8]) pour (III), des époxy-1.2-*t*-butyl-4 cyclohexanes *cis* et *trans* ([9]) pour (IV) et (V).

Les points de fusion (solvant de cristallisation) les caractères spectroscopiques et les dosages des composés préparés sont indiqués dans le tableau I.

Les spectres infrarouges (absence de bande OH lié correspondant à une liaison hydrogène intramoléculaire) et de R. M. N. (couplages faibles observés pour les protons géminés à l'hydroxyle et au groupement acétylénique) permettent de conclure à la configuration axiale des deux groupements OH et —C≡CH. Ceci est en accord avec une ouverture *trans* diaxiale des époxydes.

(*) Séance du 16 août 1967.

([1]) Produit commercial de la Foote Minerai Co., Exton Penna, U. S. A.
([2]) O. F. Beumel et R. F. Harris, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1872.
([3]) J. Jacques et M. Minssen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 71.
([4]) J. W. H. Offman et P. C. Arapakos, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1604.
([5]) J. Sicher, M. Tichy, F. Sipos, M. Svoroda et J. Jonas, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 1561.
([6]) A. Casadevall, E. Casadevall et M. Chicherry-Mion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1270.
([7]) A. Casadevall et L. Mion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 203.
([8]) E. Casadevall et J. C. Jallageas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1477.
([9]) E. Casadevall et P. Moreau, *Comm. Bull. Soc. chim. Fr.*, Montpellier, avril 1967.

(Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Intermédiaires réactionnels et Mécanismes de réaction,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires. Isomères de rotation des phényl-2 éthanes substitués :* $C_6H_5-CH_2-CH_2-X$ (X = F, Cl, Br, I, OH, OTs). Note (*) de M. **Hubert Bodot**, Mlle **Annick Leray** et M. **Louis Pujol**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres R. M. N. de ces composés sont analysés; les constantes de couplage vicinales permettent une estimation des équilibres conformationnels.

Dans le cadre de diverses études conformationnelles en séries acyclique ([6]) et cyclique ([4]), nous avons analysé les spectres de résonance magnétique nucléaire d'une série de phényl-2 éthanes substitués en 1 ; ces spectres sont du type AA′ BB′; la méthode de résolution sera exposée par ailleurs ([7]). Les valeurs des constantes de couplage et des déplacements chimiques sont groupées dans le tableau I.

Pour les composés X = F, OTs et OH, seuls les spectres réalisés à 60 MHz permettent d'atteindre les valeurs des trois constantes N, L et M; ne pouvant déterminer la constante K, nous avons calculé la constante de couplage géminée J_A en supposant que la constante J_B ne dépendait pas de la nature du substituant X; cette hypothèse est vérifiée pour les composés X = Cl, Br et I pour lesquels la constante K est obtenue à partir du spectre expérimental. Dans ces conditions, on constate que J_A dépend de la nature du substituant X de façon tout à fait similaire (tableau II) aux constantes géminées des composés CH_3X ([3]).

Tableau II.

Constantes de couplage géminées $|J_A|$ (en hertz).

	F.	OH.	Cl.	Br.	I.
CH_3—X	9,6	10,8	10,8	10,2	9,6
$C_6H_5CH_2$—CH_2—X	$9,7_5$	$10,8_5$	$10,6_5$	$10,1_5$	9,5

Pour obtenir une estimation raisonnable de la différence d'enthalpie libre $\Delta G = G_g - G_t$ (exprimée en kcal.mole^{-1}) entre isomères de rotation gauches (*g*) et isomère de rotation *trans* (*t*), nous avons utilisé la méthode de Snyder ([2]) qui lie la fraction molaire (n_t) de l'isomère *trans* au rapport des constantes de couplage vicinales J et J′; cette relation implique que la constante de couplage entre deux protons portés par des carbones vicinaux dépend de l'angle dièdre correspondant selon une forme simplifiée de l'approximation de Karplus : $J(\alpha) = J_0 \cos^2\alpha$; aucune hypothèse n'est faite sur la valeur de J_0.

TABLEAU I.

Déplacements chimiques (*) *et constantes de couplage* (*) *dans la série* C_6H_5—$\overset{A}{C}H_2$—$\overset{B}{C}H_2$—X.

X.	MHz.	ν_A.	$\nu_A - \nu_B$.	N.	L.	M.	K.	J'.	J.	J_A.	J_B.
F (a).......	60 (c)	270	108,5	13,5	0,7	4,1	–	7,1	6,4	— 9,7$_5$	—13,8$_5$ (d)
	100	439	155,5								
OTs (b).....	60	236	73,7	14,4	1,0	3,2	–	6,7	7,7	—10,6$_5$	—13,8$_5$ (d)
	100	395	123,4								
OH........	60 (c)	209	55,9	14,6	1,5	3,0	–	6,5$_5$	8,0$_5$	—10,8$_5$	—13,8$_5$ (d)
	100	347	89,6								
Cl.........	100	350	59,9	14,8	2,0	3,2	—24,5	6,4	8,4	—10,6$_5$	—13,8$_5$
Br.........	100	336	35,8	15,4	2,9	3,7	—24,0	6,2$_5$	9,2$_5$	—10,1$_5$	—13,8$_5$
I..........	100	316	12,9	15,7	3,4	4,3	—23,3	6,1$_5$	9,5$_5$	— 9,5	—13,8

(*) Valeurs exprimées en hertz (par rapport au T. M. S. pour les déplacements chimiques). Les spectres ont été réalisés à partir de solution à 25 % en fraction molaire des produits dans le sulfure de carbone, sauf dans deux cas (c). J et J' correspondent aux constantes de couplage « vicinales », J_A et J_B aux constantes de couplage « géminées ». Les paramètres N, M, L et K représentent les sommes et les différences de ces diverses constantes.

(a) Pour ce composé, il existe également deux constantes de couplage J_{HF} : $J_{AX} = 22$ Hz; $J_{BX} = 47$ Hz.

(b) Ts = —SO_2—C_6H_4—CH_3 (*p*).

(c) Produit pur.

(d) Valeur postulée pour calculer J_A.

Les résultats de cette analyse sont groupés dans le tableau III suivant :

TABLEAU III.

X.	$\frac{J}{J'}$.	φ = 60°. n_t.	φ = 60°. ΔG.	φ = 65°. n_t.	φ = 65°. ΔG.	$\frac{J'}{J}$.	φ = 65°. n_t.	φ = 65°. ΔG.
F.....	0,90	0,28	—$0,1_4$	0,35	$0,0_4$	1,11	0,43	$0,2_4$
OTs...	1,15	0,40	$0,1_7$	0,45	$0,2_9$	0,87	0,34	$0,0_2$
OH...	1,23	0,43	$0,2_4$	0,48	$0,3_6$	0,81	0,31	—$0,0_6$
Cl.....	1,31	0,46	$0,3_1$	0,51	$0,4_3$	0,76	0,28	—$0,1_5$
Br....	1,47	0,51	$0,4_4$	0,55	$0,5_4$	0,68	0,24	—$0,2_7$
I......	1,56	0,54	$0,5_1$	0,58	$0,6_1$	0,64	0,22	—$0,3_4$

Deux hypothèses sont envisagées pour l'angle dièdre φ (60 et 65°) entre le groupement C_6H_5 et le substituant X pour les isomères de rotation gauches : les valeurs de ΔG obtenues sont peu différentes. D'autre part, comme il n'est pas possible d'attribuer une des constantes J ou J' à un couple déterminé de protons, nous avons calculé n_t et ΔG pour les rapports J/J' et J'/J : dans le premier cas, ΔG croît avec l'encombrement progressif du premier atome du substituant X (ordre de classement dans les tableaux I et III); le facteur stérique déterminerait la prépondérance de l'isomère de rotation *trans*. Par contre, si l'on utilise le rapport J'/J, ΔG décroît et devient négatif pour la même séquence : il faudrait alors admettre une attraction croissante entre le substituant X et le noyau aromatique; cette interaction serait relativement forte puisqu'elle compenserait l'effet d'encombrement stérique, et son action serait d'autant plus importante que le substituant X serait moins électronégatif, plus volumineux, donc plus polarisable.

Pour trancher directement entre ces deux possibilités, il faudrait disposer, soit d'une autre technique, soit de composés partiellement et stéréospécifiquement deutériés. Cependant, une indication peut être obtenue à partir des équilibres conformationnels des composés [2]



$BrCH_2—CH_2Br$ (ΔG ≠ + 1,0) et $C_6H_5—CHBr—CH_2Br$ (ΔG ≠ + 0,6);

pour ce dernier, l'ambiguïté sur le signe de ΔG a été levée grâce à l'étude du spectre R. M. N. de $C_6H_5—CHBr—CHDBr$ érythro [1]; si l'on admet l'additivité des interactions entre substituants en position gauche, on peut prévoir, à partir de ces valeurs, que l'équilibre conformationnel de $C_6H_5—CH_2—CH_2Br$ sera ΔG ≠ + 0,4 (Note 1). Le bon accord pour la valeur absolue de ΔG peut être fortuite, mais nous avons vraisemblablement une indication raisonnable quant au signe.

En appliquant le même raisonnement (Note 2), d'une part [2] à $C_6H_5—CHCl—CH_2Cl$ (ΔG ≠ + 0,2) et $ClCH_2—CH_2Cl$ (ΔG ≠ + 0,5) et, d'autre part [3], à $C_6H_5—CHOH—CH_2Cl$ (ΔG ≠ — 0,6) et $HOCH_2—CH_2Cl$ (ΔG ≠ — 0,3), on obtient une prévision similaire du signe de ΔG.

Note 1 : On effectue un bilan « d'interactions gauches » (I) pour les trois composés :

(*a*) $C_6H_5CHBrCH_2Br$: $\Delta(\Sigma I) = I(Br...Br) - I(Br...H) + I(C_6H_5...H) - I(C_6H_5...Br)$;

(*b*) $BrCH_2CH_2Br$: $\Delta(\Sigma I) = I(Br...Br) - 2I(Br...H) + I(H...H)$;

(*c*) $C_6H_5-CH_2CH_2Br$: $\Delta(\Sigma I) = I(C_6H_5...Br) - I(Br...H) - I(C_6H_5...H) + I(H...H)$

on constate que $\Delta(\Sigma I)_c = \Delta(\Sigma I)_b - \Delta(\Sigma I)_a$, ce qui permet d'écrire

$$\Delta G_c = \Delta G_b - \Delta G_a.$$

Note 2 : Pour $C_6H_5CHCl-CH_2Cl$, le signe positif de ΔG est adopté par analogie avec le composé bromé. Pour $C_6H_5-CHOH-CH_2Cl$, le signe négatif de ΔG est adopté par analogie avec le chloro-2 éthanol.

(*) Séance du 18 septembre 1967.

(1) M. Buza et E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1965, p. 1161.
(2) E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1965, p. 1165.
(3) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Pergamon Press, Oxford, I, 1965, p. 172.
(4) H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 870.
(5) J. Torri, *Thèse de spécialité*, Marseille, 1967.
(6) A. Caristan et H. Bodot, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(7) H. Bodot, A. Leray et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences, Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)



ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 7 août 1967.)

Note présentée le 24 juillet 1967, de MM. *Marcel Touboul* et *Roger Bouaziz*, Les hydrates du diborate de thallium monovalent :

Page 374, 8e ligne, *au lieu de* diborate α, *lire* diborate γ; dernière ligne du tableau, *au lieu de* $+ B_2O_3.Tl_2O$, *lire* $+ 2B_2O_3.Tl_2O$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et étude des propriétés spectrales du naphtalène-sulfonate d'europium.* Note (*) de MM. **Bernard Blanzat** et **Jean Loriers**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le tris-naphtalène-sulfonate d'europium $A_3Eu, 2H_2O$ est obtenu par précipitation de solutions aqueuses du chlorure d'europium et de l'acide organique. Des monocristaux peuvent être préparés par cristallisation lente du composé dans des solutions alcooliques. La détermination des caractéristiques cristallines sur un monocristal indique un système monoclinique de groupe spatial $P2_1$ ou $P2_{1/m}$. L'étude conjuguée du spectre de fluorescence et du spectre d'absorption de l'ion Eu^{3+} permet de déterminer les niveaux ^7F_n jusqu'à $^7F_5$ et les niveaux ^5D_n jusqu'à $^5D_3$.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)] nous avons décrit les propriétés de fluorescence de composés organiques sulfonés de l'europium tels que le nitro-naphtalène sulfonate. Le tris-naphtalène-sulfonate d'europium, qui fait l'objet de cette Note, présente également, sous irradiation ultraviolette, la fluorescence rouge caractéristique de l'ion Eu^{3+}.

Ce nouveau composé a été obtenu par précipitation à chaud de solutions aqueuses de chlorure d'europium et d'acide 2-naphtalènc-sulfonique-$1H_2O$ (F 90°C). Sa composition centésimale, déterminée par microdosage, correspond à la formule théorique $(C_{10}H_7SO_3)_3Eu, 2H_2O$. (Composition centésimale calculée : C = 44,5; H = 3,11; S = 11,88; Eu = 18,8; composition centésimale trouvée : C = 45,5; H = 3,11; S = 11,77; Eu = 18.) Notons que pour les composés de gadolinium, dysprosium et erbium, nous obtenons également une formule du type $A_3Ln, 2H_2O$. Ces corps, résistant à la chaleur, ne se décomposent qu'au-dessus de 480°C, sans fusion préalable.

Des monocristaux de tris-naphtalène-sulfonate d'europium ont été obtenus à partir de solutions alcooliques de l'acide organique et du chlorure d'europium, par cristallisation sous vide durant une quinzaine de jours. L'analyse de ces monocristaux donne comme formule $(C_{10}H_7SO_3)_3Eu, 9H_2O$. La détermination des caractéristiques cristallines du monocristal a été réalisée en établissant, sur chambre de Weissenberg, des diagrammes de cristal oscillant autour des axes b et c, et des diagrammes de Weissenberg des strates $hk0$, $h01$, $h11$. Le cristal appartient au système monoclinique, et les paramètres de maille, déduits des clichés, sont $a = 18{,}22$ Å, $b = 7{,}45$ Å, $c = 14{,}20$ Å (à $\pm$ 0,05 Å près) avec un angle $\beta = 108°$. L'extinction systématique des réflexions $0k0$ pour $k = 2n + 1$ indique que le groupe spatial est, soit $P2_1$, soit $P2_{1/m}$.

TABLEAU I *a*. — *Fluorescence.*

λ (Å).	ν (cm⁻¹).	Transitions.
5 522	18 110	$^5D_1 \to {}^7F_2$
5 573	17 944	
5 786	17 283	$^5D_0 \to {}^7F_0$
5 836	17 135	$^5D_1 \to {}^7F_3$
5 891	16 975	$^5D_0 \to {}^7F_1$
5 922	16 886	
5 938	16 841	
6 056	16 513	$^5D_2 \to {}^7F_6$
6 107	16 375	$^5D_0 \to {}^7F_2$
6 137	16 295	
6 157	16 242	
6 173	16 200	
6 253	15 992	$^5D_1 \to {}^7F_4$
6 499	15 387	$^5D_0 \to {}^7F_3$
6 542	15 286	
6 594	15 165	
6 660	15 015	$^5D_1 \to {}^7F_5$
6 975	14 337	$^5D_0 \to {}^7F_4$
6 992	14 302	
7 020	14 245	

TABLEAU I *b*. — *Absorption.*

λ (Å).	ν (cm⁻¹).	Transitions.
3 935	25 413	$^7F_0 \to {}^5D_3$
3 941	25 374	
4 644	21 533	$^7F_0 \to {}^5D_2$
4 648,5	21 512	
4 651,5	21 498,5	
4 653	21 491,5	
5 255	19 029,5	$^7F_0 \to {}^5D_1$
5 256	19 026	
5 258	19 019	

TABLEAU II.

Niveau	Énergie (cm⁻¹)
$^5D_3$	25 413
	25 374
$^5D_2$	21 533
	21 512
	21 498,5
	21 491,5
$^5D_1$	19 029,5
	19 026
	19 019
$^5D_0$	17 283
$^7F_5$	4 004 ou 4 011 ou 4 015
$^7F_4$	3 038
	2 981
	2 946
$^7F_3$	2 118
	1 997
	1 896
$^7F_2$	1 083
	1 041
	988
	908
$^7F_1$	442
	397
	308
$^7F_0$	0

Le spectre d'absorption de la molécule organique a été observé à l'aide d'un spectrophotomètre « Jobin-Yvon », en utilisant des solutions 0,01 M dans le diméthylformamide ou le diméthylsulfoxyde, dans lesquels le naphtalène sulfonate est très soluble. Comme ceux des autres composés organiques précédemment étudiés, le spectre présente une forte bande d'absorption entre 2 900 et 4 000 Å, c'est-à-dire dans une zone spectrale favorable au mécanisme d'excitation de la fluorescence par absorption de l'énergie ultraviolette et transfert à l'ion europium.

Pour l'étude du spectre de fluorescence, nous avons utilisé comme source excitatrice une lampe à mercure avec filtre de Wood et comme appareil d'analyse un spectrographe « Huet » A II. Le spectre est assez

complexe et comprend une vingtaine de raies (*voir* tableau I, *a*). Un examen sommaire montre qu'elles résultent de transitions électroniques dans l'ion Eu^{3+} entre les niveaux excités $^5D_0$ (niveau de résonance principal) et $^5D_1$ d'une part, et le multiplet fondamental ^7F_n d'autre part. L'identification est rendue difficile dans certains cas par les possibilités de recouvrement de raies appartenant à des transitions différentes d'énergies voisines, par exemple $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et $^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$.

Pour obtenir des informations complémentaires sur les niveaux d'énergie, nous avons étudié le spectre d'absorption de Eu^{3+} dans le naphtalènesulfonate, pour le domaine correspondant aux transitions $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2,3}$ (3 900 à 6 000 Å). Nous avons opéré par transmission en utilisant le spectre continu d'une lampe au tungstène; le composé d'europium, déposé en couche mince sur une plaque de quartz, était interposé sur le faisceau de la source lumineuse, focalisé sur la fente d'un spectrographe à réseau « Jarrel-Ash » (15 000 traits par inch, précision $\pm$ 0,3 Å dans le premier ordre). Nous avons pu ainsi déterminer avec précision les sous-niveaux d'énergie $^5D_3$ à 77°K (tableau I, *b*). Par contre, une tentative de détermination des niveaux ^7F_n, à partir du niveau fondamental $^7F_0$, par absorption dans l'infrarouge (1,5 à 27 μ) n'a pas donné de résultats utilisables.

On remarquera que la faible symétrie de nos cristaux entraîne une levée de dégénérescence marquée des niveaux d'énergie, qui se traduit par l'existence de nombreux multiplets. Dans le système monoclinique, la théorie (3) prévoit un maximum de 1, 3, 5 et 7 sous-niveaux respectivement pour $J = 0$, 1, 2, 3. Dans le cas de $J = 0$, la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ autorisée en basse symétrie (4), apparaît effectivement en fluorescence par la raie unique de 5 786 Å. Pour $J = 1$, on observe bien trois raies pour la transition d'absorption $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (5 255, 5 256, 5 258 Å) et trois raies pour la transition de fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (5 891, 5 922, 5 938 Å); de plus, conformément à la théorie, les écarts d'énergie entre les trois sous-niveaux sont dans les mêmes rapports (0,33 et 1) dans les deux cas; toutes ces raies sont donc identifiées avec certitude. Pour $J = 2$, on observe quatre sous-niveaux (sur les cinq possibles) pour la transition d'absorption $^7D_0 \rightarrow {}^5D_2$ de même que pour la transition de fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$; là encore, les écarts d'énergie entre les sous-niveaux sont dans des rapports identiques, bien que la théorie ne l'impose pas. Ces indices nous conduisent à écarter une cinquième raie de fluorescence à 6 056 Å que nous préférons attribuer à une transition $^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$, transition déjà signalée par Samelson (5). Il n'y a pas de difficultés d'identification pour les trois raies de fluorescence : 6 499, 6 542 et 6 594 Å qui doivent être attribuées à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7D_3$ [(6), (7)], ni pour la raie située à 6 660 Å (transition $^5D_1 \rightarrow {}^7D_5$).

Les trois raies de fluorescence du rouge visible extrême (6 975, 6 992 et 7 020 Å) correspondent, sans ambiguïté, à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$,

ce qui permet de déterminer trois sous-niveaux de $^7F_4$; l'un de ces sous-niveaux (à 3038 cm^{-1}) permet d'identifier, à son tour, la raie de fluorescence située à 6253 Å (15992 cm^{-1}) comme appartenant à la transition $^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ ($19029,5 - 3038 = 15991,5$ cm^{-1}) et non à $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

L'ensemble de nos résultats spectrographiques nous a permis d'établir l'échelle des niveaux d'énergie représentée au tableau II; le niveau de base $^7F_0$ étant donné par la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (17283 cm^{-1}), les autres niveaux du fondamental ^7F_n sont déterminés jusqu'à $^7F_5$, et les niveaux excités ^5D_n jusqu'à $^5D_3$. L'accord est excellent entre les mesures de fluorescence et celles d'absorption, ce qui montre l'intérêt de l'emploi conjugué de ces deux techniques pour la détermination des niveaux électroniques des ions des terres rares.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) J. Loriers et R. Heindl, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4571.
(2) B. Blanzat et J. Loriers, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 4.
(3) B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers.
(4) G. Blasse et A. Bril, *Philips Research Reports*, 21, 1966, p. 368.
(5) C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley et T. Peters, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 178.
(6) P. K. Gallagher, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3061.
(7) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2171.

(Laboratoire des Terres rares,
Centre National de la Recherche Scientifique,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire d'effets intermoléculaires entre thiols aliphatiques et composés azotés. Phénomènes d'échanges.* Note (*) de M[mes] **Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot** et **Nera Bellavita**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, par résonance magnétique nucléaire, du proton des mélanges de thiols aliphatiques et de composés azotés nous a permis de montrer qu'il y a des *échanges* rapides des protons S$\underline{H}$...$\underline{H}$N pour les amines aliphatiques (primaires ou secondaires), cyclaniques, hétérocycliques; nous n'avons pas décelé de tels échanges pour les amines aromatiques telles que l'aniline et la N-méthylaniline. Dans le cas des amines tertiaires, il y a *complexation* SH...N.

L'étude, par résonance magnétique nucléaire, du comportement du proton thiolique en solution nous a permis [([1]), ([2])] de mettre en évidence sa complexation avec l'oxygène ou le soufre (SH ... O ou SH ... S). Nous avons aussi signalé ([2]), dans le cas des mélanges thiols-amines primaires, l'apparition de phénomènes d'échanges S$\underline{H}$—N$\underline{H}$ (*fig.* 1).

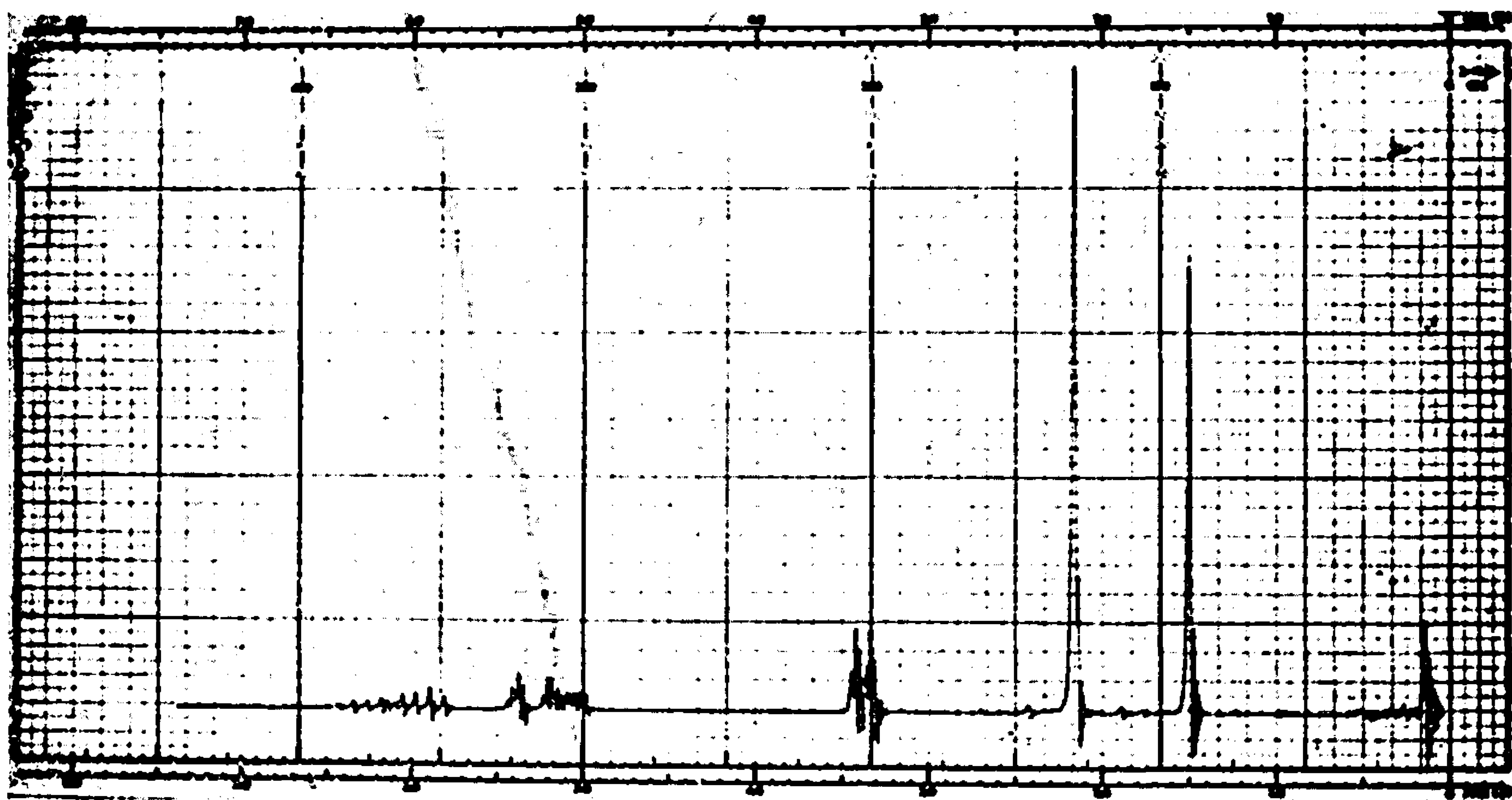
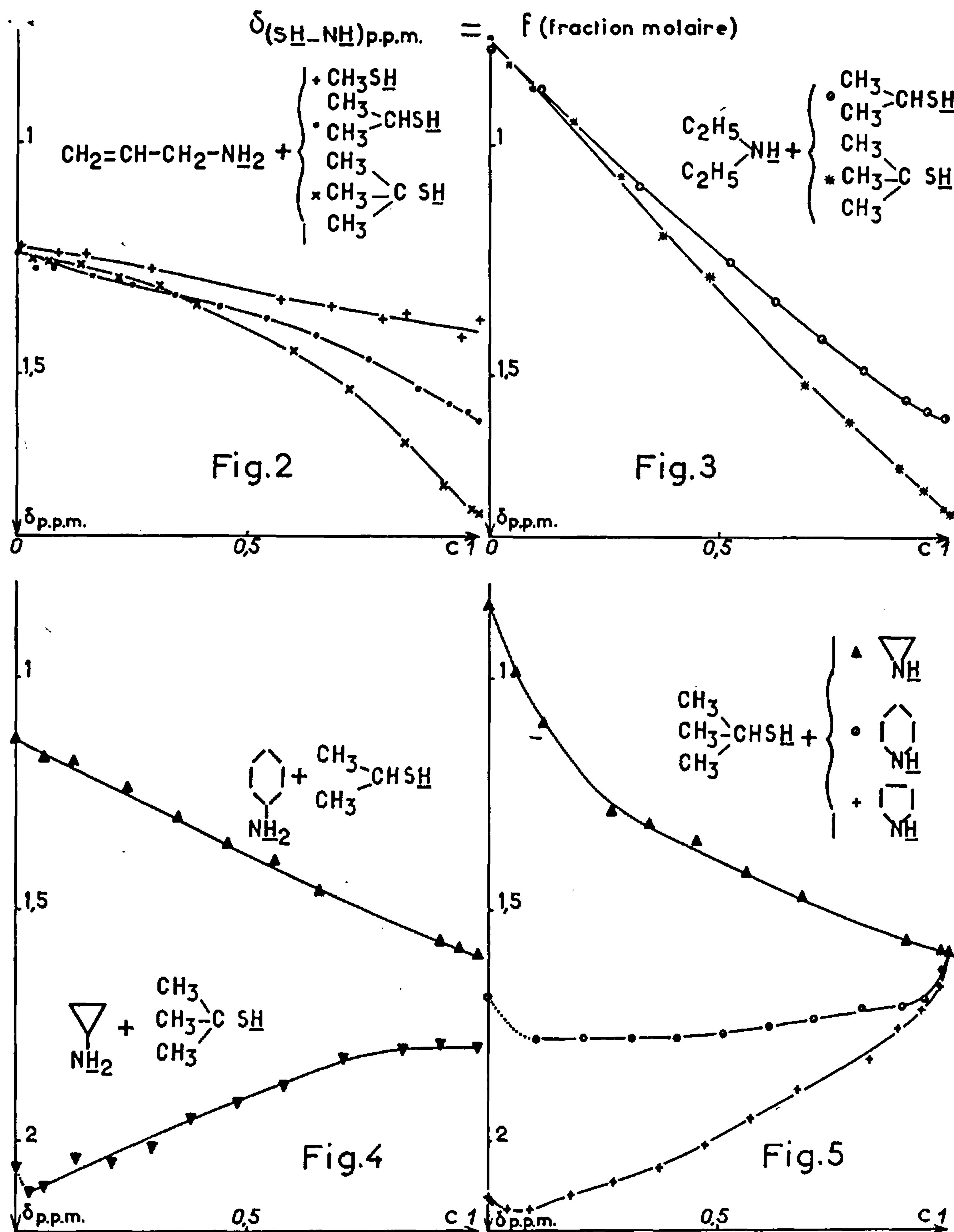


Fig. 1. — Méthane thiol + allylamine ($c = 0,67$; $T \# 300°K$). Échelle 500.

Ceci nous a conduit à étudier systématiquement le comportement du proton de S$\underline{H}$ en présence de bases azotées de types différents, soit par leur fonction chimique, soit pour une même fonction, par la nature des substituants : amines aliphatiques et cyclaniques (primaires, secondaires ou tertiaires); amines aromatiques; hétérocycliques saturées, renfermant NH (pyrrolidine et pipéridine), ou insaturées (pyridine).

Parmi les thiols RSH (R = alcoyle), nous avons principalement utilisé l'isopropanethiol en raison de la simplicité de son spectre : les deux raies



du doublet de SH (J = 5,8 Hz) sont généralement bien séparées de celles de l'isopropyle.

Techniques. — Les solutions ont été préparées en boîtes à gants sous atmosphère d'azote sec; les amines ont été préalablement distillées, contrôlées par chromatographie en phase gazeuse, puis conservées sous azote, en ampoules scellées. Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur « Varian A 60 », repère interne tétraméthylsilane, immédiatement après la préparation des échantillons, afin d'éviter l'évolution en fonction du temps.

Étude par R. M. N. des mélanges thiols-amines : échanges, complexation. — A. Les amines *aliphatiques* (*fig.* 2 et 3) et cyclaniques (*fig.* 4) fournissent un exemple typique « d'échange rapide ». Cet échange se traduit par l'observation, dans tout le domaine de concentration, d'une raie unique, de position intermédiaire entre celle des raies S<u>H</u> et N<u>H</u> dans les produits purs. De 300 à 223°K, cette raie reste unique, mais se déplace vers les champs faibles quand la température décroît (accroissement de la complexation).

Les éthylène-imine, pyrrolidine et pipéridine (*fig.* 5) se comportent comme les composés précédents avec, en outre, des réactions secondaires pour $(CH_2)_2NH$.

B. Les amines *aromatiques* se comportent différemment : Dans l'aniline, les raies SH et NH subsistent séparément, et la raie SH conserve sa structure fine à toutes concentrations. Avec la N-méthylaniline, les raies SH et NH restent distinctes, mais on observe, pour les fractions molaires de thiols inférieures à 0,9, une disparition progressive du couplage J_{CH-SH} accompagnée d'un élargissement des raies. Pour $c \# 0,7$, la vitesse du phénomène d'échange semble atteindre la valeur critique imposée par la R. M. N. Cependant, la structure J reparaît pour $c \# 0,2$.

C. Avec les amines *tertiaires* et la *pyridine*, le déplacement des raies SH correspond à une complexation SH ... N, mais cet effet est faible pour la triéthylamine [2]. D'autre part, on observe pour $c \# 0,5$, un élargissement des raies du doublet de SH, probablement lié à un échange S<u>H</u>—S<u>H</u> au voisinage de la fréquence critique.

D. Enfin nous signalerons que, dans le cas de mélanges gazeux (méthane thiol + allylamine vapeur) étudiés selon la méthode Jouve, Widenlocher, Dayan [3], le spectre R. M. N. ne fait pas apparaître d'échange.

Relation avec les données physicochimiques sur ces mélanges. — D'après ce qui précède, le comportement R. M. N. des mélanges thiols-amines semble influencé par le pK de l'amine et les phénomènes étudiés régis par :

a. le degré de substitution de l'amine et son autoassociation éventuelle;

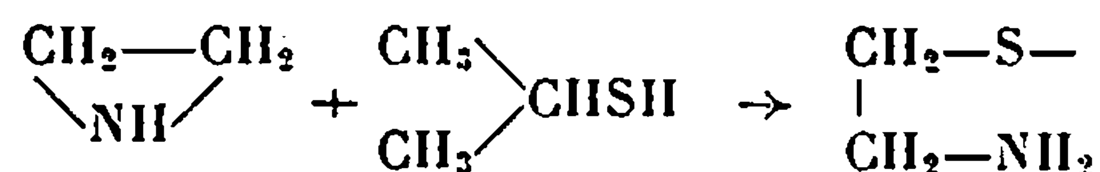
b. la résonance du doublet électronique de l'azote;

c. la possibilité de réactions chimiques.

a. Ainsi, avec les amines aliphatiques ou cyclaniques et hétérocycliques primaires ou secondaires ($K_b \# 10^{-3}$, 10^{-4}) l'échange est rapide et masque l'effet de complexation NH—NH et SH—NH. La basicité (décroissante dans l'ordre pipéridine > pyrrolidine > diéthylamine > allylamine) reste relativement élevée dans tous les cas. En raison de la rapidité du phénomène, il ne nous a pas été possible de mesurer des vitesses d'échanges et donc d'établir une relation directe entre cette caractéristique et le pK.

b. Dans le cas des anilines, le ralentissement de l'échange coïncide avec une diminution de la basicité due à une délocalisation des électrons de l'azote ($K_b \# 10^{-10}$).

c. Dans le cas de l'éthylène-imine, du fait de la fragilité du cycle à trois atomes, il y a réaction procédant par ouverture du cycle



avec, en outre, possibilité d'une interaction du thiol avec l'aminosulfure.

d. Lorsque l'azote ne porte pas d'hydrogène échangeable, la courbe $\delta = f(c)$ [2] traduit la complexation SH ... N. L'effet semble moins important dans la triéthylamine que dans la pyridine, contrairement à ce que laisserait prévoir l'ordre des basicités. En effet, la pyridine (où l'azote fait partie du noyau aromatique) a une basicité bien plus faible que les amines tertiaires. Il faut tenir compte notamment de l'effet d'encombrement stérique.

Ces phénomènes sont à rapprocher de ceux observés dans le benzène thiol [4] et le mercaptoéthanol [5], où le pH du milieu semble jouer un rôle prépondérant. Cette influence du pH sur les mélanges thiols-alcools, thiols-eau, thiols-phénols, dont les spectres présentent deux raies SH et OH en solutions binaires [contrairement à ce qui avait été signalé dans le dernier cas [6]], reste à approfondir.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) M. M. Rousselot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 26.
(2) M. M. Rousselot et M.-L. Martin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1445.
(3) P. Jouve, G. Widenlocher et E. Dayan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1079.
(4) M. Sheinblatt et Z. Luz, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1535.
(5) M. M. Kreevoy, D. L. Sappenfield et W. Schwabacher, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2287.
(6) Ivamura Khide, *Karaku No Ryoiki*, 17, n° 4, 1963, p. 8; *Nucl. Sc. Abstr.*, 19, n° 12, 1965, p. 2731.

(*Physique expérimentale moléculaire, Spectroscopie hertzienne,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e
et *Istituto di Chimica organica,*
Facoltà di Farmacia, Perugia, Italia.)

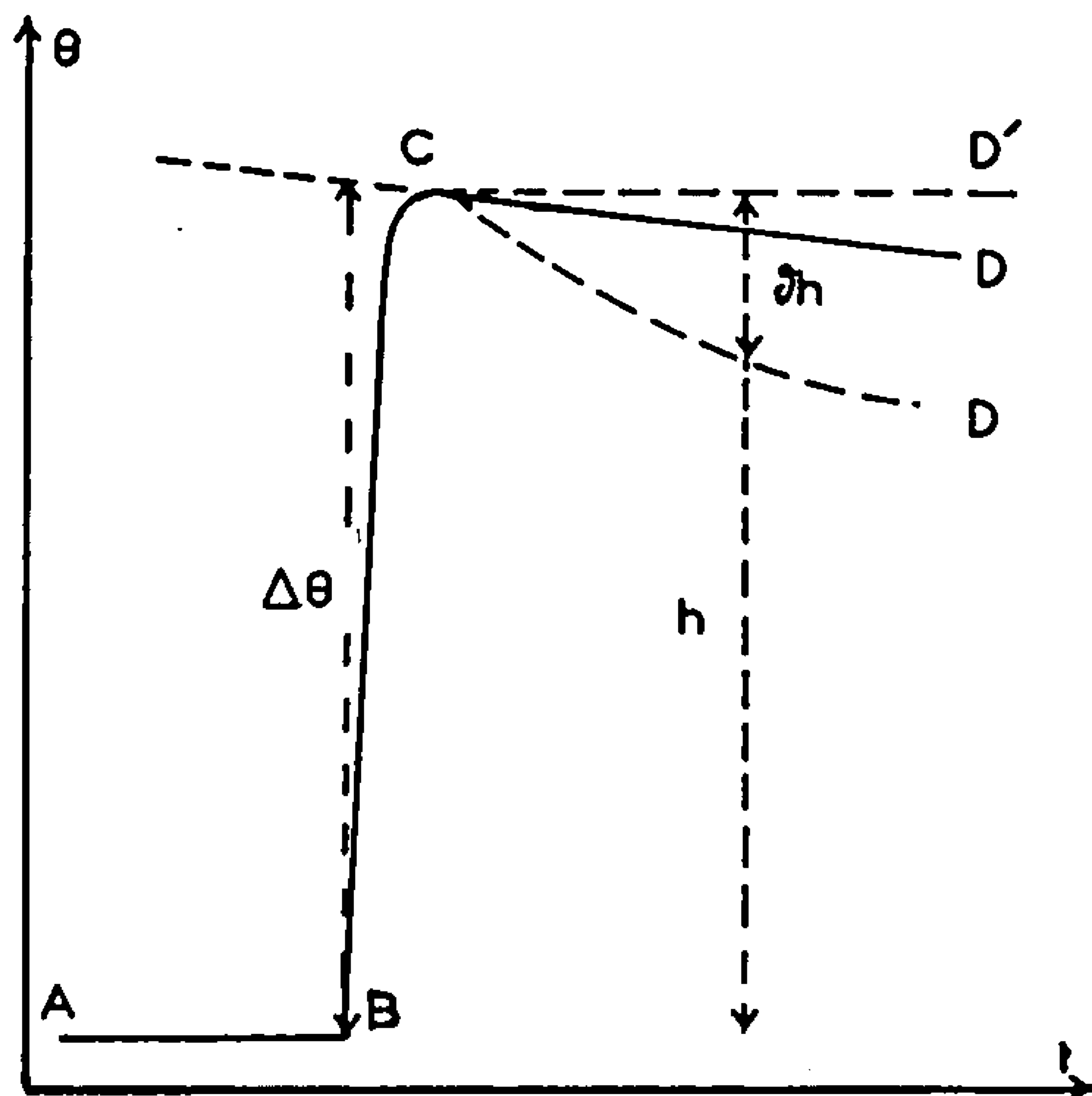
CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination calorimétrique des enthalpies d'excès des mélanges acétate d'éthyle-alcool propylique n à 25°C.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Grolier** et **André Viallard**, présentée par M. Maurice Letort.

Nous avons mis au point un dispositif calorimétrique simple et précis ([1]) qui nous permet de déterminer les enthalpies molaires d'excès h^E des solutions acétate d'éthyle-alcool propylique normal. A partir des résultats expérimentaux, nous avons déterminé l'expression analytique de la fonction $h^E = f(x_i)$ (x_i, fraction molaire). Nous en avons déduit, par une méthode analytique, les enthalpies molaires partielles relatives.

Avant le mélange, un des liquides est contenu dans un cylindre en laiton. Ce cylindre, ainsi que la sonde thermométrique plongent dans l'autre liquide, placé dans le vase à réaction. Chacun des liquides est agité séparément et simultanément par un agitateur. On suit l'évolution de la température θ de la solution en fonction du temps t. A l'aide d'un dispositif enregistreur, on trace les courbes $\theta = f(t)$. Les courbes que nous obtenons (*fig.* 1) permettent une interprétation graphique satisfaisante et surtout reproductible pour la détermination de la variation de température $\Delta\theta$ due au mélange (ou à l'étalonnage). La forme de ces courbes entre C et D est imputable au transfert des calories du milieu dans lequel plonge la sonde, aux différents éléments du calorimètre (agitateurs, cylindre, vase à réaction). Cette absorption peut être assez importante pour se traduire par un pic avec tangente d'inflexion, rendant alors les déterminations de $\Delta\theta$ difficiles et surtout peu reproductibles. Ainsi, nous nous sommes attachés à supprimer ce pic et à rapprocher le plus possible la partie CD de ces courbes de la courbe idéale CD' (parallèle à AB). L'homogénéisation thermique est facilitée par l'emploi de laiton, matériau bon conducteur, pour le cylindre et les agitateurs. Les masses de ces parties métalliques ayant été réduites au minimum compatible avec une certaine rigidité, on montre que la forme des courbes $\theta = f(t)$, entre C et D, dépend essentiellement des caractéristiques du vase à réaction. C'est en effet ce vase qui offre la plus grande surface en contact, donc d'échange, avec la solution. Pour différents vases à réaction essayés, nous avons constaté que, pour une même quantité de calories mise en jeu, l'écart ∂h entre la courbe effective et la courbe idéale CD', pour t donné, croît avec la valeur $P = mC_p\lambda$, où m est la masse du vase, C_p la chaleur massique et λ la conductibilité thermique du matériau qui le constitue. Le tableau I résume les résultats obtenus. En fait, pour des matériaux ayant des propriétés physiques voisines, et pour une solution donnée, l'importance de la masse m est prépondérante. C'est ainsi que nous avons été amenés à utiliser finalement un vase à réaction en polyamide type nylon extra fin (8/10 de millimètre) donc très léger (8 g). Avec ce

vase, pour la plupart des solutions étudiées, les courbes $\theta = f(t)$ obtenues sont du type de celle de la figure (ABCD en trait plein). Ces résultats expliquent et donnent un sens au fait généralement reconnu que la masse en eau du calorimètre doit être la plus faible possible vis-à-vis de la masse en eau des solutions.

Nous n'avons pas cherché à supprimer les phases vapeur au-dessus des liquides. La présence de ces phases vapeur peut entraîner dans certains



cas des corrections importantes sur la valeur de h^E ([2]). Ces corrections sont possibles dans le cas de notre calorimètre, puisque nous connaissons parfaitement les volumes respectifs des liquides et de leur phase vapeur et que les fuites sont pratiquement négligeables. Ces corrections ont été faites. De plus, il est à remarquer que la technique fréquemment utilisée pour la suppression des phases vapeur à l'aide de mercure, conduisant à une

TABLEAU I.

Matériau.	P.10² [cal² (cm.s.°C)⁻¹].	$\frac{\partial h}{h}$.
Laiton................	8 060	0,11
Verre.................	6,3	0,07
Polyéthylène..........	2,1	0,03

augmentation considérable de la masse en eau du dispositif, rend l'interprétation des courbes $\theta = f(t)$ difficile, par suite de la présence d'un pic en C. Un calcul d'erreur indique que l'erreur relative sur la valeur de h^E déterminée dans nos expériences devrait être inférieure à $8{,}5.10^{-3}$. Nous avons utilisé les mélanges eau-alcool méthylique pour vérifier notre appareillage. Les valeurs de h^E que nous trouvons sont en accord avec celles déjà trouvées à l'aide de calorimètres de types pourtant différents ([1]).

A l'aide de ce calorimètre, nous avons déterminé les enthalpies molaires d'excès des mélanges acétate d'éthyle-alcool propylique n, à 25°C. Si x_1

et x_2 sont respectivement les fractions molaires de l'alcool et de l'ester, la fonction $h^E = f(x_1)$ ou $h^E = g(x_2)$ peut s'écrire sous la forme d'une équation du quatrième degré du type

$$h^E = x_1 x_2 P_1(x_1) \quad \text{ou} \quad h^E = x_1 x_2 P_2(x_2),$$

où $P_i(x_i)$ est un polynome du second degré.

A partir de nos résultats expérimentaux, en utilisant la méthode des moindres carrés, nous avons calculé à l'aide d'un ordinateur les coefficients de ces polynomes $P_i(x_i)$. On trouve

$$h^E = x_1 x_2 (1868 - 1286 x_1 + 875 x_1^2),$$
$$h^E = x_1 x_2 (1456 - 463 x_2 + 875 x_2^2).$$

L'écart type entre les valeurs expérimentales et celles calculées de h^E est 1,7 cal.mole^{-1}. Connaissant l'expression des polynomes $P_i(x_i)$, il est facile de déterminer pour chaque fraction molaire les enthalpies molaires partielles relatives (tableau II) $\lambda_i = h_i - h_i^0$, où h_i et h_i^0 sont respectivement l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange et son enthalpie molaire à l'état pur.

TABLEAU II.

x_2 (ester).	λ_1 (alcool) (cal.mole^{-1}).	λ_2 (ester) (cal.mole^{-1}).
0,0	0	1456
0,1	16,8	1126
0,2	59,5	881
0,3	122	693
0,4	203	542
0,5	309	412
0,6	453	295
0,7	653	188
0,8	933	95,8
0,9	1326	27,5
1,0	1868	0

Pour cela, nous avons utilisé, au lieu de la méthode géométrique classique, une méthode analytique. On peut en effet obtenir facilement à partir de l'expression algébrique de l'enthalpie $h^E(x_i)$ les ordonnées des points d'intersection des droites $x_i = 0$, $x_i = 1$ avec la tangente à la courbe $h^E = f(x_i)$, au point $[x_i; h^E(x_i)]$. On sait que ces ordonnées sont respectivement égales aux grandeurs cherchées λ_i. On trouve

$$\lambda_1 = x_2^2 \left[P_2(x_2) - x_1 \frac{d P_2(x_2)}{dx_2} \right], \qquad \lambda_2 = x_1^2 \left[P_1(x_1) - x_2 \frac{d P_1(x_1)}{dx_1} \right].$$

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) Une description plus détaillée du calorimètre sera publiée ultérieurement.

(2) M. L. Mc Glashan, *Experimental Thermochemistry*, Interscience Publishers, New York, 2, 1962, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation de la viscosité non newtonienne des solutions de macromolécules en chaînes.* Note (*) de MM. **Claude Wolff** et **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Des mesures de viscosité non newtonienne pour un polystyrène $M = 10^7$ dans 16 solvants permettent de mettre en évidence le rôle de la viscosité interne et de préciser les conditions dans lesquelles se manifeste l'effet de la variation des interactions hydrodynamiques avec le gradient.

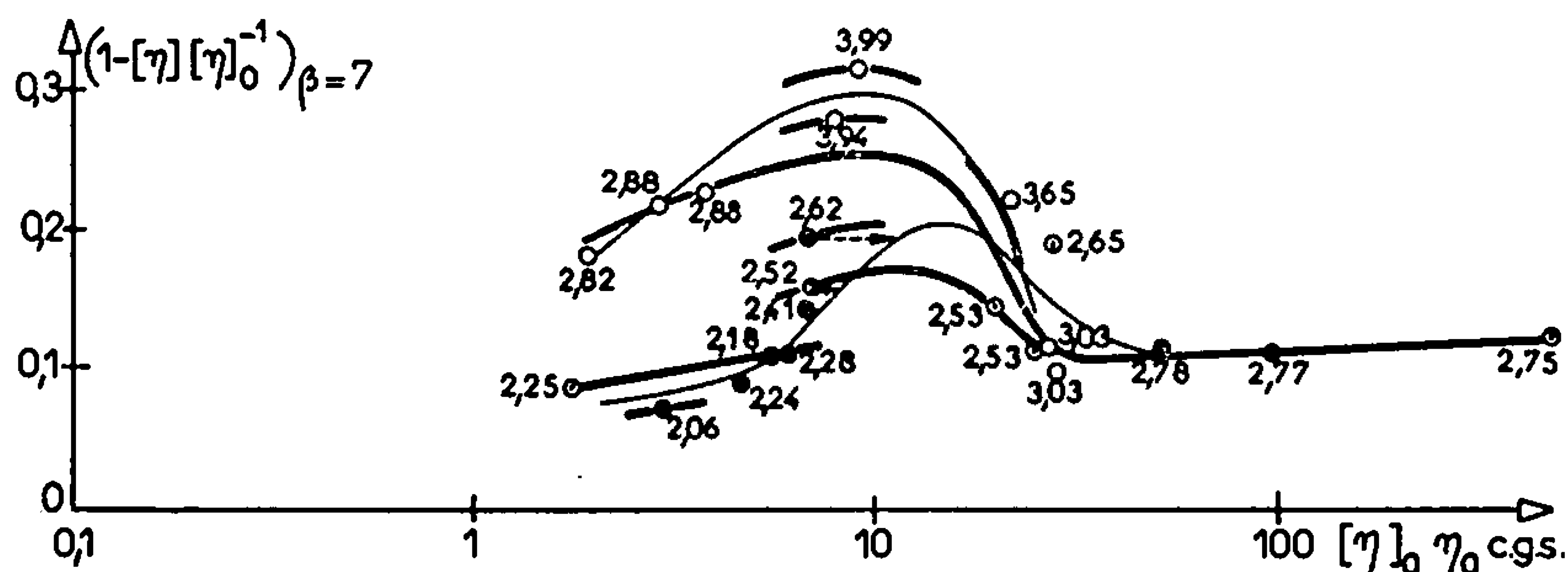
Le caractère non newtonien de la viscosité des solutions de macromolécules en chaînes n'a reçu jusqu'à ce jour aucune explication définitive lorsque les molécules répondent assez rapidement à une déformation pour que l'effet d'orientation puisse être négligé, c'est-à-dire lorsque leur viscosité interne est faible. Il est rappelé que la viscosité interne traduit l'existence de barrières de potentiel intramoléculaires s'opposant à la libre rotation des segments de chaîne sur leurs cônes de valence ([1]). Ces barrières diminuent les probabilités de transition entre isomères de rotation, de sorte que, d'un point de vue phénoménologique, elles agissent comme une viscosité.

Pour interpréter l'effet non newtonien dans le domaine des « gradients moyens » (*cf.* ci-dessous), il est alors naturel de s'appuyer sur les résultats bien établis dans le domaine des gradients plus faibles, notamment sur le fait que la viscosité interne y joue un rôle essentiel ([2]). Nous nous servirons donc surtout de la théorie la plus élaborée qui traite de l'effet non newtonien dans le domaine des gradients moyens et qui tient compte en outre de la viscosité interne, c'est-à-dire la théorie du modèle à sous-chaînes gaussiennes [([3]), ([4])]. Mais nous serons également en mesure de mettre en évidence l'effet des causes autres que la viscosité interne susceptibles de contribuer à l'effet non newtonien, notamment la variation des interactions hydrodynamiques avec l'extension de la chaîne ([5]).

La théorie du modèle à sous-chaînes avec viscosité interne montre que, comme dans le cas des expériences de biréfringence d'écoulement, il est avantageux d'effectuer les mesures dans des solvants de viscosité η_0 différentes, et de prendre η_0 comme paramètre. On verra d'ailleurs plus bas que, pour tenir compte de la variation de l'extension de la chaîne selon le solvant, on est amené à prendre en fait comme paramètre le produit $[\eta]_0 \eta_0$, où $[\eta]_0$ est la viscosité intrinsèque à gradient nul dans le solvant considéré.

La figure représente les résultats obtenus pour la fraction de tête d'un autopolystyrène de masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 10^7$ dans 16 solvants. On a porté en ordonnée la quantité $1 - [\eta][\eta]_0^{-1}$, où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque pour $\beta = M[\eta]_0 \eta_0 G/(RT) = 7$; cette dernière condition définit ce que nous entendons par gradients moyens. Bien que les mesures aient été effectuées dans des solvants de qualités différentes et que la

théorie ne soit strictement valable qu'en solvant θ (dans lequel la statistique de la chaîne est gaussienne), la comparaison paraît néanmoins possible pour la raison suivante. Selon la théorie, la qualité du solvant intervient dans l'expression du paramètre de viscosité interne n par l'intermédiaire de la quantité $l_0^2 N/[\eta]_0$, où l_0^2 est l'écart quadratique moyen entre les extrémités d'une sous-chaîne lorsque $G = 0$, et N, le nombre de sous-chaînes. Or, pour $N > 200$ (condition certainement réalisée pour notre produit), l_0^2 varie beaucoup moins en fonction de la qualité du solvant que $[\eta]_0$. Dans ces conditions n varie sensiblement comme $([\eta]_0 \eta_{i0})^{-1}$ lorsqu'on change de solvant (sans modifier la température). On a donc simplement porté $[\eta]_0 \eta_0$ en abscisse à la place de n^{-1}. On a indiqué sur la figure pour chaque solvant la valeur de $\alpha_l = (L^2/L_l^2)$, où L^2 désigne l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne pour $G = 0$, tandis que



L_l^2 désigne la valeur que présenterait cet écart quadratique moyen dans les mêmes conditions si de plus la rotation des chaînons sur leurs cônes de valence était libre. Le paramètre α_l ne diffère que par un facteur constant du coefficient d'expansion utilisé par Flory. Pour interpréter ces résultats, on peut essayer de grouper les points sur des réseaux de courbes; il existe deux représentations possibles.

a. Dans la première, on cherche un réseau de courbes qui dépendent du paramètre α_l (en trait accentué sur la figure). Il est possible que la tendance manifestée par les courbes dans cette représentation à s'écarter les unes des autres dans la région des faibles $[\eta]_0 \eta_0$ soit due au moins en partie à l'effet d'orientation, qui doit apparaître lorsque la viscosité interne est grande [*cf*. la figure de la Note précédente ([4])]. L'orientation doit en effet être d'autant plus prononcée que la chaîne est plus étendue, donc que α_l est plus grand.

b. Dans la seconde représentation, on groupe les points respectivement au voisinage des deux courbes en trait fin; ils sont de ce fait divisés en deux catégories, selon que α_l est supérieur ou inférieur à une limite de l'ordre de 2,7 à 2,8. Il se trouve que la seconde catégorie comprend les solvants (représentés par le symbole ●) pour lesquels on a observé l'effet

de remontée de $[\eta]$ en fonction de G ([6]) dû à la variation des interactions hydrodynamiques accompagnant l'extension croissante de la chaîne avec G. Cette catégorie comprend également les solvants (⊙) pour lesquels un effet de la variation des interactions hydrodynamiques est soupçonné. Au contraire, la première catégorie comprend les solvants (○) pour lesquels de tels effets ne semblent pas se manifester. Les flèches horizontales indiquent, pour les points obtenus par variation de la température, les déplacements qu'on peut normalement attendre de la variation de la viscosité interne consécutive à celle de la température.

Seules des mesures nouvelles permettraient de faire un choix définitif entre les deux représentations *a* et *b*. Néanmoins, les conclusions et interprétations suivantes ne sont pas affectées par cette incertitude.

1° L'effet non newtonien dépend de la viscosité du solvant, ce que prévoit la théorie du modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne, à l'encontre de toutes les autres.

2° Les courbes expérimentales montrent un maximum pour $[\eta]_0 \eta_0$ de l'ordre de 8 C. G. S., ce qui, compte tenu de la valeur expérimentale de la viscosité interne du polystyrène, déduite des mesures de l'angle d'extinction de la biréfringence d'écoulement ([7]), correspond à $n = 33$, et se trouve en accord avec la valeur théorique $n = 36$.

3° Les interactions hydrodynamiques étant d'autant plus fortes que la chaîne est plus recroquevillée sur elle-même, donc que α_l est plus petit, et l'influence de la variation des interactions hydrodynamiques avec G étant selon toute vraisemblance d'autant plus prononcée que les interactions sont elles-mêmes plus fortes, il est satisfaisant de constater que l'effet de remontée de $[\eta]$ en fonction de G s'observe pour les petites valeurs de α_l.

L'existence d'une limite assez bien définie de α_l au-dessus de laquelle l'effet précédent n'est plus observé signifierait alors que l'influence de la variation des interactions hydrodynamiques cesse de se manifester assez brusquement lorsque α_l dépasse cette limite (dont nous avons indiqué ci-dessus la valeur pour notre produit).

4° L'existence de la limite non nulle de $1 - [\eta][\eta]_0^{-1}$ pour $[\eta]_0 \eta_0 \to \infty$ n'est pas prévue par la théorie. Cette limite peut être considérée comme approximativement égale à l'effet résultant des causes autres que la viscosité interne pouvant contribuer au caractère non newtonien de la viscosité et que la théorie néglige, notamment la variation des interactions hydrodynamiques avec G. Mais dans les bons solvants pour $[\eta]_0 \eta_0 < 25$ C. G. S., ce qui correspond approximativement à $\eta_0 < 2{,}5$ cP, donc à des valeurs courantes de η_0, l'excès d'effet par rapport à la limite pour $[\eta]_0 \eta_0 \to \infty$, lequel peut être considéré comme dû à la viscosité interne, est important.

5° Pour passer à des considérations quantitatives, on forme la différence de $(1 - [\eta][\eta]_0^{-1})_{\beta=7}$ et de la valeur de cette quantité pour $[\eta]_0 \eta_0 \to \infty$.

α. Dans les solvants les moins bons ($\alpha_l < 2{,}8$), cette différence est inférieure à la valeur prédite par la théorie. Cette observation s'explique par le fait que la variation des interactions hydrodynamiques (qui justement intervient pour ces solvants, mais que la théorie néglige) se traduisant aux gradients élevés par une remontée de $[\eta]$ en fonction de G, doit affaiblir la diminution de cette quantité dans le domaine des gradients moyens.

β. Par contre, lorsque la variation des interactions hydrodynamiques avec G ne se manifeste pas ($\alpha_l > 2{,}8$), le résultat des mesures se situe entre les valeurs prévues par la théorie pour les deux cas où les interactions hydrodynamiques sont respectivement faibles et fortes.

Cette dernière observation, jointe à celle des alinéas 1° et 2° ci-dessus, permet de conclure que la viscosité interne contribue de façon importante au caractère non newtonien de la viscosité intrinsèque de notre produit dans le domaine de gradient considéré, et que la théorie du modèle à sous-chaînes rend correctement compte de ses effets.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) W. Kuhn et H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 71.
(2) R. Cerf, *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 59.
(3) R. Cerf, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 122.
(4) R. Cerf, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 791.
(5) A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1799.
(6) C. Wolff, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1364.
(7) J. Leray, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 323.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules)
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-bicarbonate de césium.*
Note (*) de Mme **Luce Carbonnel**, transmise par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire H_2O-$CsHCO_3$ a été tracé pour la première fois. Il met en évidence l'existence de trois variétés allotropiques du bicarbonate de césium.

En 1909, Forcrand [1] a signalé l'existence d'un bicarbonate de césium « précipitant en prismes anhydres par action de l'acide carbonique sur une liqueur saturée de carbonate ». Mais le système binaire H_2O-$CsHCO_3$ n'a jamais été examiné jusqu'à présent.

Partant d'une solution saturée de carbonate de césium « Merck » j'ai obtenu par barbotage d'un courant de gaz carbonique un produit titrant 99,8 % de $CsHCO_3$. C'est à partir de ces cristaux que l'étude des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du système binaire a été entreprise sous la pression atmosphérique dans l'intervalle de température allant de — 80 à + 80°. Entre ces deux températures trois variétés allotropiques du bicarbonate anhydre se sont manifestées : le bicarbonate α stable au-dessous de 23,0°C; la variété β stable entre 23,0 et 43,4°C; enfin la variété γ stable au-dessus de 43,4°C.

Deux techniques déjà décrites dans des publications antérieures [[2], [3]], ont été essentiellement mises en œuvre dans l'exploration de ce système binaire : l'investigation à température constante, dite méthode des solubilités, et l'investigation à composition constante par analyse thermique directe et différentielle. Dans ce travail cette technique a toujours été pratiquée à l'échauffement et sous la pression atmosphérique.

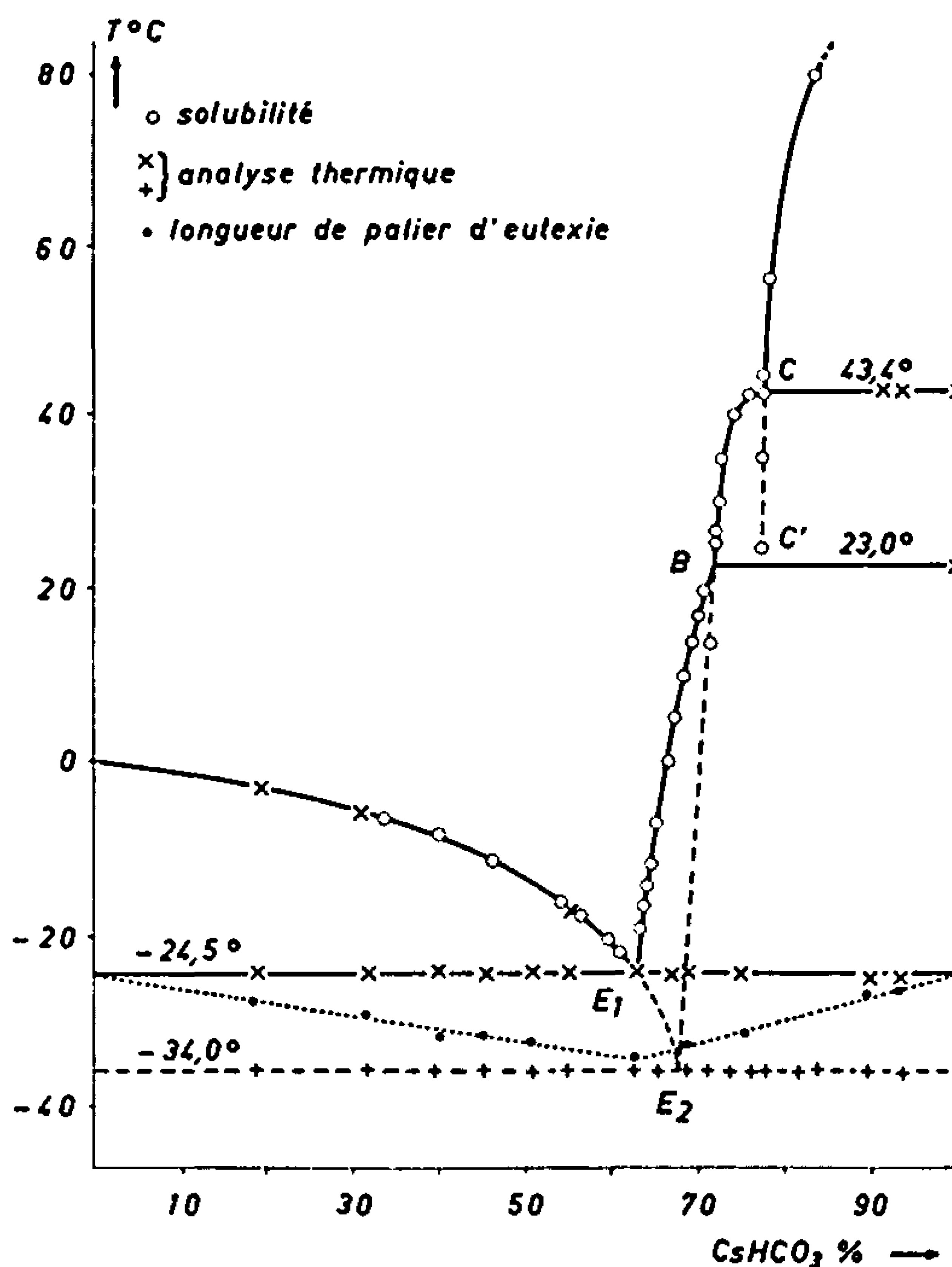
Le prix élevé des sels de césium et la nécessité de préparer le bicarbonate au laboratoire conduisent à travailler sur des échantillons de faible masse (de l'ordre du gramme). Les phénomènes thermiques accompagnant les eutexies glace sont suffisamment énergétiques pour être étudiés par analyse thermique directe (graphique de Tammann, *fig.* 1). Par contre, les accidents thermiques correspondants aux transformations allotropiques sont à peine perceptibles en analyse thermique directe; aussi est-il nécessaire de faire appel à l'analyse thermique différentielle pour les caractériser. La composition des solutions saturées est déterminée par titrage acidimétrique (HCl normal) à l'aide d'un pH-mètre enregistreur.

La figure représente le diagramme des équilibres liquide-solide. Les compositions sont pondérales.

Les eutexies glaces. — *Eutexie stable* E_1 *à* — 24,5°C. — Les mélanges de compositions comprises entre 19 et 94 % de bicarbonate sont soumis à l'analyse thermique directe. L'étude calorimétrique de l'invariant fournit un graphique de Tammann (*figure* : cercles pleins), montrant bien

que les phases solides responsables de cet accident sont la glace et le bicarbonate anhydre α. Les branches de liquidus relatives à ces deux phases concourent au point E_1 dont la composition peut être située avec précision : 62,55 %.

— *Eutexie métastable* E_2 *à* — 34,0°C. — Le palier eutectique E_2 est en général présent sur les courbes d'analyse thermique dans toute l'étendue du domaine de composition. Deux séries d'expériences prouvent que la phase solide qui intervient avec la glace dans cette eutexie métastable est le bicarbonate β.



1° Des mélanges de composition supérieure à 71 % préparés à une température supérieure à 23° et soumis à une trempe énergique (azote liquide) donnent des courbes d'analyse thermique présentant le palier — 34° seul.

2° D'autre part, trois mélanges (75, 90 et 94 %) préparés au-dessous de 23° ont révélé lors d'une première analyse thermique le palier — 24,5°C. Maintenus ensuite dans un thermostat à 40° puis soumis à la trempe, ces mélanges ont fourni alors des courbes d'analyse thermique sur lesquelles le palier — 34,0 était seul présent.

La température de ce point invariant métastable se situe à — 34°,0 ± 0°,5. Par contre, sa composition est plus difficile à connaître avec précision : elle peut être fixée au voisinage de 68 %.

Les branches de liquidus relatives aux trois variétés allotropiques ont été tracées point par point. La solubilité varie peu en fonction de la température sauf au voisinage des transitions. Des points de solubilité métastables ont été obtenus pour le bicarbonate γ (branche CC′) ainsi que pour la forme β. Cette circonstance a permis de déterminer avec précision la composition de la solution invariante en équilibre avec les bicarbonates α et β, d'une part (point B), et la composition de la solution invariante en équilibre avec les bicarbonates β et γ, d'autre part (point C).

Un tableau récapitulatif rassemble les principales valeurs numériques et les points remarquables du diagramme.

Nature du phénomène.	Phases solides en équilibre.	Température (°C).	Composition pondérale $CsHCO_3$ (%).
Eutexie métastable (E_2)	Glace + $CsHCO_3$ β	—34,0	68
» stable (E_1)	Glace + $CsHCO_3$ α	—24,5	62,55
Branche de liquidus	$CsHCO_3$ α	—19,0	63,10
		—16,4	63,25
		— 7,0	65,10
		0,0	66,05
		10,0	68,49
		17,0	70,00
		20,0	70,60
Transition (point B)	$CsHCO_3$ α + $CsHCO_3$ β	23,0	71,65
Liquidus métastable	$CsHCO_3$ β	15,0	70,80
Branche de liquidus stable . . .	$CsHCO_3$ β	25,0	71,84
		30,0	72,15
		39,7	73,87
		42,0	75,40
Transition (point C)	$CsHCO_3$ β + $CsHCO_3$ γ	43,4	77,35
Liquidus métastable	$CsHCO_3$ γ	25,0	76,99
		35,0	77,24
		42,0	77,30
» stable	$CsHCO_3$ γ	56,0	77,94
		80,0	83,14

(*) Séance du 9 octobre 1967.

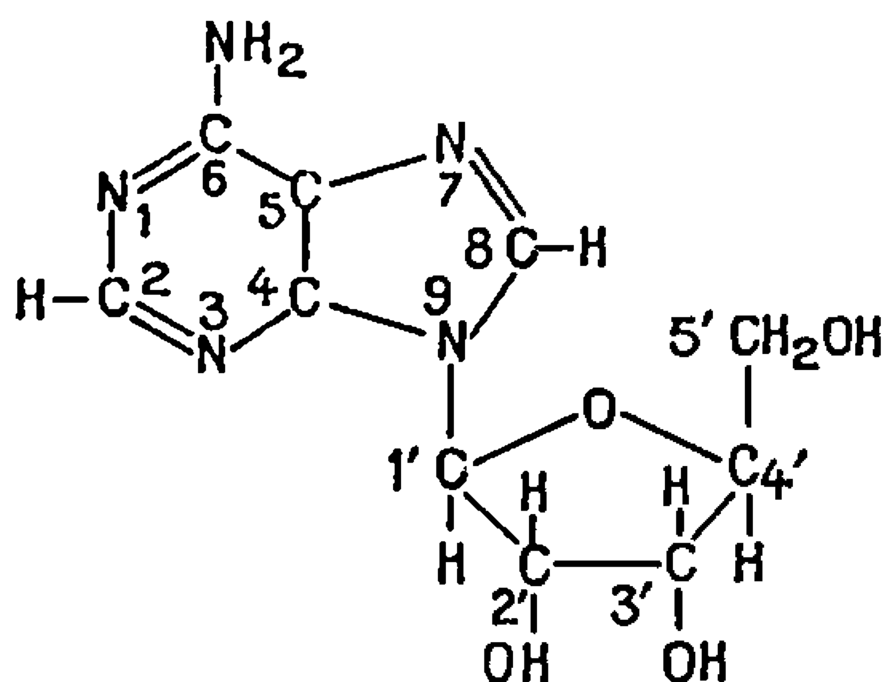
(1) Forcrand, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 719.
(2) Rollet et Cohen-Adad, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.
(3) Carbonnel, *Thèse*, Paris, série A, n° 3671, 17 avril 1961.

(*Laboratoire de Chimie P.C.,*
Faculté des Sciences de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

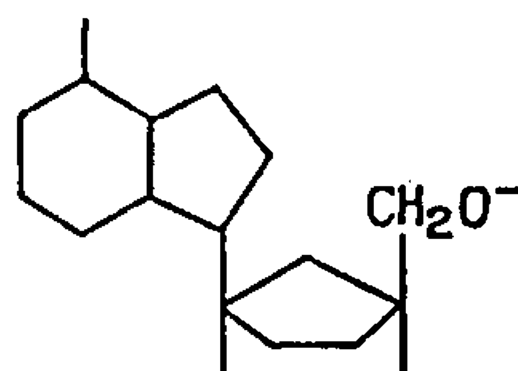
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Complexes de cobalt et d'adénosine.* Note (*) de Mlle Jeanne Brigando et Mme Denise Colaïtis ([1]), présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes de cobalt III et d'adénosine isolés se rapportent à deux séries de composés (*a*) et (*b*) de compositions respectives adénosine/cobalt égale 2/3 et 3/3.

Le principe des préparations consiste à faire agir l'adénosine sur le chlorure purpuréo $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$. On opère en milieu aqueux, à chaud, sous agitation mécanique. De nombreux essais furent effectués en faisant varier les proportions de réactifs ZH/Co de 6 à 1, la température de 60 à 90°, la durée du chauffage, les concentrations.



Adénosine, ZH-$C_{10}N_5H_{13}O_4$.



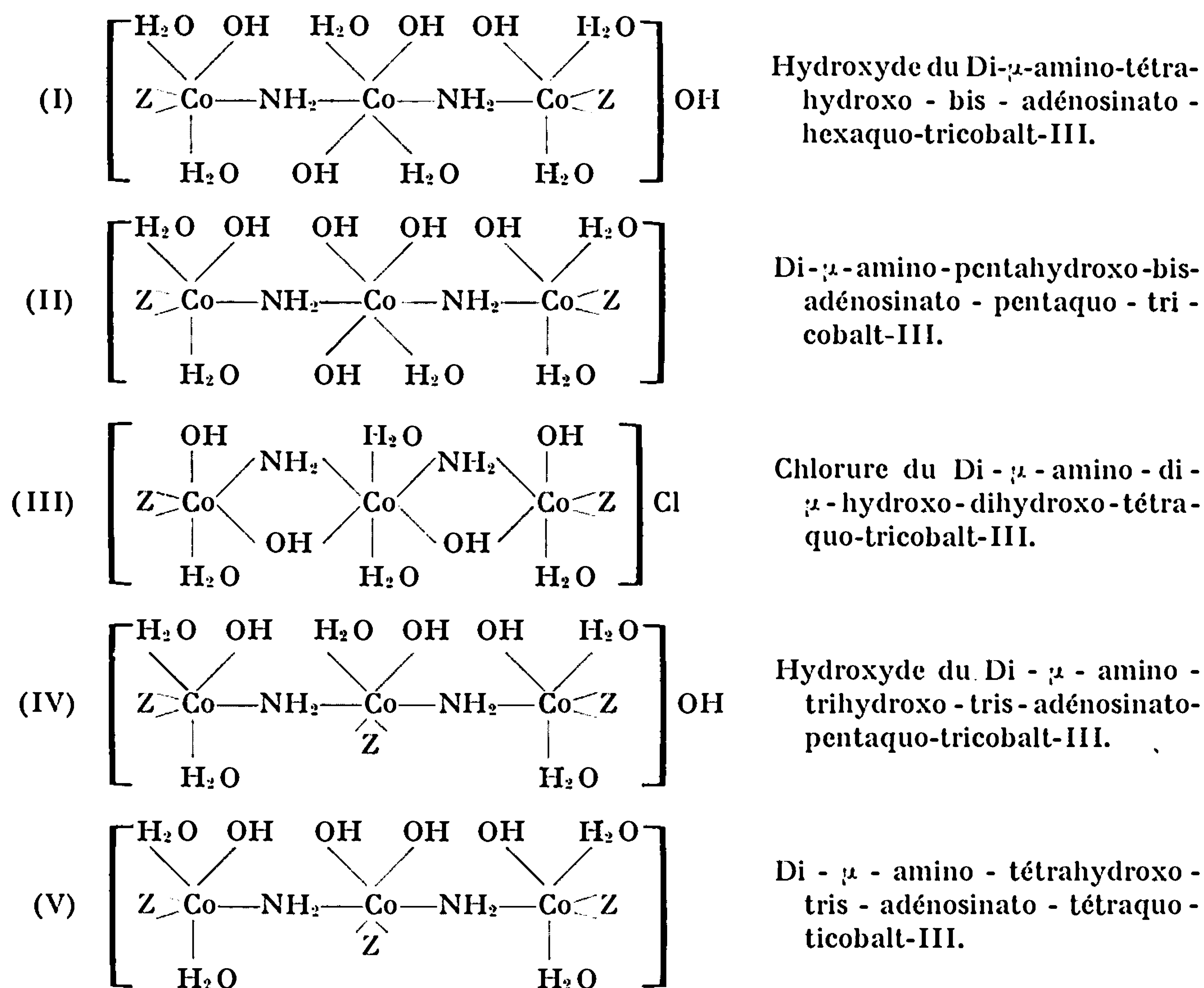
Z-$C_{10}N_5H_{12}O_4$

Constantes de dissociation : pK_1 du groupe NH_2, 3,6 [([2]), ([3])]; pK_2 lié à l'ose, 12,5 ([3])

Il a été contrôlé par des analyses chimiques et par des mesures spectrographiques que l'adénosine traitée dans les mêmes conditions ne se trouve pas altérée. Très rapidement sous l'effet de la chaleur et de l'agitation, la phase aqueuse se colore en brun, réaction suivie par des mesures spectrophotométriques en fonction du temps. Les solutions séparées par centrifugation sont additionnées d'éthanol. On opère par précipitations fractionnées afin d'éviter l'entraînement de produits secondaires (chlorure roséo, chlorure d'ammonium) qui tendent à précipiter sous l'effet d'un excès d'éthanol). La réaction étant exothermique, on emploie de préférence de l'alcool refroidi à — 10°. Le précipité brun est centrifugé, lavé à l'éthanol jusqu'à élimination du chlore. Nous effectuons ensuite un ou deux fractionnements : dissolution dans la quantité minimale d'eau suivie d'une précipitation par l'éthanol. La purification est suivie par des mesures de cryoscopie et par des dosages de Cl, N, NH_3. La composition chimique est donnée par les analyses Co, C, H, NH_3, Cl. Pour le dosage de l'ammo-

niac, on tient compte des corrections dues à la présence d'adénosine. Cet azote aminé se trouve fortement fixé : le dégagement d'ammoniac par entraînement à la vapeur d'eau est très lent comparé à la réaction dans les mêmes conditions de l'adénosine et du chlorure purpuréo. Les résultats analytiques conduisent à deux séries de produits (*a*) et (*b*) en liaison avec les modes opératoires.

Schéma.



a. Les conditions de préparation du complexe (I) correspondent à un rapport de réactifs ZH/Co = 1, chauffage 30 h à 60°C. Fin de réaction marquée par le début du palier de la courbe densité optique-temps. Corps brun clair, très soluble dans l'eau quand il vient d'être préparé (30 %) et dans les acides, insoluble dans les bases. De composition chimique : $Co_3(OH)_5(C_{10}N_5H_{12}O_4)_2(H_2O)_6(NH_2)_2$ (I). La solubilité évolue en fonction du temps. Une solution aqueuse abandonnée à elle-même accuse une légère augmentation de pH, puis laisse apparaître une phase solide. Base faible, la courbe de titrage conductimétrique par les acides indique cinq basicités pour trois cobalts. Celle par l'hydroxyde de potassium, une fonction acide faible; on note une précipitation en masse au point de neutralisation.

A une solution aqueuse de (I) (10^{-2} M/l), il fut ajouté 1 équivalent de base, pH du centrifugat 11,58. Le précipité isolé de composition chimique très voisine de (I) ne renferme pas de potassium. Insoluble comme le produit d'évolution de (I) en solution aqueuse, il lui est identique : mêmes résultats analytiques, mêmes spectres d'absorption infrarouge, mêmes caractéristiques de décomposition thermique. Nous nous trouvons en présence du même phénomène, plus lent en milieu aqueux. Composition chimique : $Co_3(OH)_5(C_{10}N_5H_{12}O_4)_2(H_2O)_5(NH_2)_2$ (II). Toujours cinq fonctions basiques faibles, mais plus de fonction acide. La disparition de la fonction acide s'explique par une réaction bien connue ([4]), qui se traduit par le déplacement d'une molécule d'eau par un groupe hydroxyle. Comme il n'y a pas fixation d'ion potassium, équilibre des charges non modifié, l'ion hydroxyle se trouve dans (I) à l'extérieur de la sphère de coordination du cobalt. Schémas (I) et (II). Charge nulle de (II) en accord avec son insolubilité.

Après acidification de (I) en solution aqueuse, conc. 0,1 M/l, 1,25 équiv. H/3 Co, pH 4,08, précipitation par l'éthanol, séparation de la phase solide, lavage à l'éthanol jusqu'à réaction négative du chlore, le composé (III) renferme 1 Cl/3 Co avec le même rapport Z/Co = 2/3; de formule $Co_3(OH)_4(C_{10}N_5H_{12}O_4)_2(H_2O)_4(NH_2)_2Cl$ (III). Par titrage conductimétrique, il est trouvé deux fonctions basiques faibles, ce qui laisserait supposer la dissimulation de deux groupes hydroxyles sous forme de pont. La courbe de titrage par les bases indique deux fonctions acides faibles. Dans ce cas, la précipitation en masse s'observe pour 2 OH/3 Co par suite de réactions inverses qui passeraient par les phases (I) et (II).

b. Les conditions de préparation du produit de départ des complexes de la série (*b*) correspondent à un rapport de réactifs ZH/Co > 2 et une durée de chauffage prolongée, de l'ordre de 10 h à 90°C. On dépasse de beaucoup le palier de fin de réaction qui à 100°C est obtenu après 2 h environ. La solution brune est traitée comme précédemment. D'après les résultats analytiques, le rapport Z/Co = 1, NH_3/Co = 2/3, Cl = 0 ou traces. Produit brun noir plus sombre que (I), partiellement soluble dans l'eau. La solubilité diminue en fonction du vieillissement en flacon, évolution très rapide en solution aqueuse. La phase soluble (IV) a été séparée de la phase insoluble (V). Compositions chimiques du même ordre. Par conductibilité, quatre fonctions basiques faibles titrables pour les deux produits. (IV) se différencie de (V) par une fonction acide faible. Acidité attribuée au même mécanisme que pour (I) ce qui implique la présence d'un ion hydroxyle extérieur. Les analyses et l'ensemble des résultats conduisent aux schémas (IV) et (V).

Les mesures polarographiques confirment la trivalence du cobalt, et indiquent une dissimulation de ce dernier de l'ordre de 50 %.

L'ensemble des résultats nous entraîne à admettre la dicoordinence de l'adénosine et l'ionisation de la fonction terminale (5') du groupe ribose, hypothèse en accord avec la formation des dérivés métalliques des hydrates de carbone ([5]).

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

([2]) T. R. Harkins et H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1132.

([3]) M. Javillier et coll., *Traité de Biochimie générale*, 1, Masson, Paris, 1959, p. 1056.

([4]) P. Job, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 731.

([5]) R. E. Reeves, *Advances in Carbohydrates Chemistry*, 6, Academic Press Inc., New York, 1961.

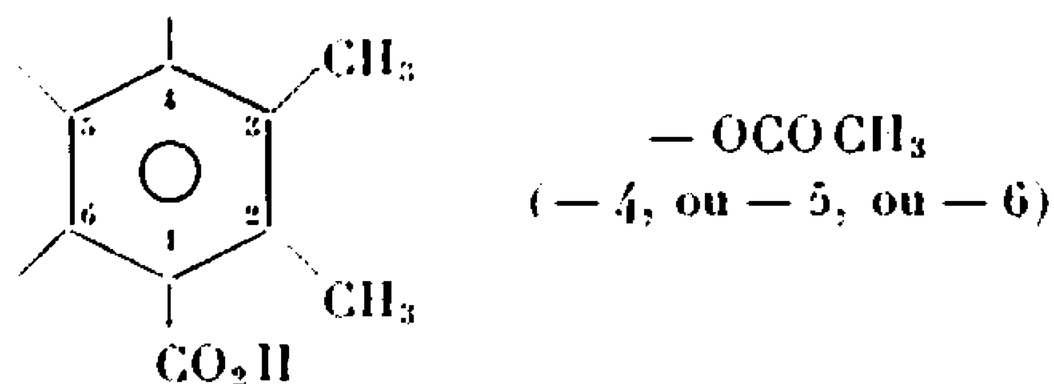
(*Chimie des Solides, Sorbonne*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e
et *Chimie IV, Faculté des Sciences*,
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement des acides diméthyl-2.3 acétoxy benzoïques et de leurs esters méthyliques dans les conditions de la transposition de Fries.* Note (*) de MM. **Pierre Maguer**, **Désiré Raphalen** et **Michel Kerfanto**, transmise par M. Henri Normant.

Soumis aux conditions de la transposition de Fries, les acides diméthyl-2.3 acétoxy benzoïques ne subissent la transposition que dans le cas où le substituant acétoxy est placé en ortho et para par rapport à la fonction acide. Les résultats sont les mêmes dans le cas des esters méthyliques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé le comportement des acides diméthyl-3.4 acétoxy benzoïques dans les conditions de la transposition de Fries. Ces acides, de même que leurs esters méthyliques, ne subissaient la transposition que si le substituant acétoxy était placé en ortho par rapport à la fonction acide.

De la même façon, les acides acétoxy benzoïques de formule générale :



ont été soumis, ainsi que leurs esters méthyliques, aux conditions de la transposition de Fries. La préparation de ces composés a été réalisée de la même manière que les acides diméthyl-3.4 acétoxy benzoïques et leurs esters méthyliques ([1]), à partir des esters phénols correspondants ([2]).

Suivant les produits soumis à la transposition, les opérations ont été menées à des températures différentes, avec ou sans solvant (nitrobenzène).

Qu'il s'agisse des acides diméthyl-2.3 acétoxy benzoïques ou bien de leurs esters, la transposition s'opère dans le cas des acétoxy-4 et acétoxy-6, c'est-à-dire quand le substituant acétoxy se trouve placé en position para ou ortho par rapport à la fonction acide. On n'observe aucune migration du groupement acyle quand l'acide diméthyl-2.3 acétoxy-5 benzoïque est soumis aux conditions de la transposition; il en est de même pour son ester méthylique.

Dans le cas des esters, les produits finaux apparaissent partiellement sous la forme acide libre.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau I.

Les acides et esters obtenus sont séparés par extractions successives au bicarbonate de sodium et à la soude; ils font tous apparaître, en solution alcoolique, une coloration rouge violacé en présence de sel ferrique ([3]). Les esters sont aisément transformés en acides par la soude à 10 %.

Les produits de la transposition, dont les constantes physiques sont groupées dans le tableau II, présentent deux bandes d'absorption infra-

TABLEAU I.

Produits soumis à la transposition.	F (°C).	Solvant éventuel (a).	t (°C).	Durée (h).	Acides ou esters diméthyl-2.3 benzoïques obtenus.	Rdt (%).
1. Acides :						
Acétoxy-4.........	167-168	—	165-170	3	Acétyl-5 hydroxy-4	2 (b)
Acétoxy-6.........	140	—	165-170	3	Acétyl-5 hydroxy-6	25
2. Esters méthyliques :						
Acétoxy-4.........	35	—	120	1	Acétyl-5 hydroxy-4	5 (c)
		—	80	1	Acétyl-5 hydroxy-4	Faible
		—	60	4	-	(d)
Acétoxy-6.........	46	+	80-85	5	Acétyl-5 hydroxy-6	55 (e)

(a) +, avec solvant (nitrobenzène; —, sans solvant.
(b) Nous récupérons en grosse majorité du produit non transposé, et désacétylé.
(c) On obtient 20 % d'acide diméthyl-2.3 acétyl-5 hydroxy-4 benzoïque.
(d) A cette température et durant ce temps on n'obtient qu'un mélange d'acide phénol et d'ester phénol.
(e) On obtient des traces d'acide libre.

TABLEAU II.

Acides diméthyl-2.3 acétyl-5 hydroxy benzoïques et leurs esters méthyliques.

Position de la substitution —OH.	F (°C).	ν_{CO} (cm^{-1}) (*).	
1. Acides :			
-4.................	216	1639	1680
-6.................	150 (a)	1642	1709 (b)
2. Esters méthyliques :			
-4.................	65-66	1639	1724
-6.................	98	1625	1739

(*) Pour les acides : en suspension dans le nujol. Pour les esters, en solution dans le tétrachlorure de carbone.
(a) Cristallise avec une molécule d'eau.
(b) Spectre infrarouge réalisé après déshydratation (vérifiée à la thermobalance).

rouge dans la région du carbonyle : l'une attribuée au carbonyle libre, l'autre au carbonyle chélaté ([4]).

Notons que, dans le cas des acides diméthyl-3.4 acétoxy benzoïques, dans celui des acides diméthyl-2.3 acétoxy benzoïques, comme dans celui des esters méthyliques de ces acides, la migration du groupement acyle se fait toujours, comme dans le cas général de la transposition de Fries, vers une position ortho ou para.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) D. RAPHALEN, P. MAGUER et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1446.
([2]) D. RAPHALEN, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1967, p. 32.
([3]) M. PEZEZ et P. POIRIER, *Méthodes et réactions de l'analyse organique*, III, p. 41, Masson, Paris, 1954.
([4]) L. J. BELLAMY, *The Infra-Red spectra of complex molecules*, Methuen, Londres, 1962, p. 132.

(Service de Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorométhylation de l'acide p-fluoromandélique et étude du composé obtenu.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Jean-Jacques Pasero** (1), transmise par M. Henri Normant.

La chlorométhylation de l'acide *p*-fluoromandélique conduit à la (*p*-fluorophényl)-5 dioxolanne-1.3 one-4 dont on étudie quelques propriétés.

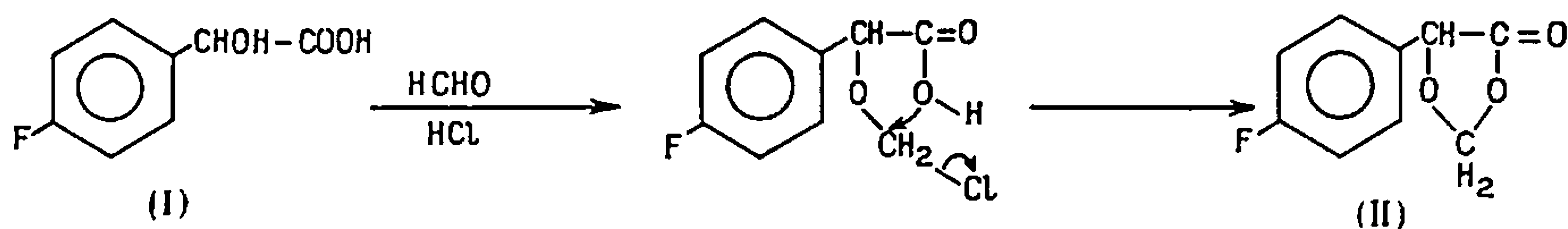
L'acide *p*-fluoromandélique (F 135°) (I) a été préparé par hydrolyse alcaline du trichlorométhyl *p*-fluorophénylcarbinol suivant une méthode décrite par W. Reeve et coll. (2). Nous avons soumis cet acide aromatique α-hydroxylé à une réaction de chlorométhylation.

La chlorométhylation d'un alcool conduit à un éther chlorométhylique, composé susceptible de réagir facilement à son tour. P. Maitte, d'une part (3) et J. Colonge (4) d'autre part ont réalisé la synthèse de l'isochromanne par chlorométhylation de l'alcool phényléthylique. Cette même réaction appliquée à des α-diols donne des dioxolannes-1.3 (5). L'éther chlorométhylique formé réagissant sur l'autre fonction alcool.

En faisant barboter un courant de HCl gazeux et sec dans un mélange d'acide *p*-fluoromandélique (0,06 mole) et de trioxyméthylène (0,1 mole) en suspension dans du dioxanne sec, en présence de $ZnCl_2$ (3 g), pendant 15 h à 60° on obtient avec un Rdt de 60 % la (*p*-fluorophényl)-5 dioxolanne-1.3 one-4 (II), liquide incolore, $É_{0,7}$ 115-116°; F 35°. Infrarouge, ν(C=O) lactonique, 1780 cm^{-1}.

Analyse ($C_9H_7FO_3$) : calculé %, C 59,39; H 3,88; trouvé %, C 59,74; H 4,38.

Une réaction analogue a été signalée par Bistrzycki (6).



Le *p*-fluoromandélate d'éthyle (III) ($É_{25}$ 135°; n_D^{20} 1,493; F 35°) conduit au même résultat.

La chlorométhylation de l'acide mandélique a donné la phényl-5 dioxolanne-1.3 one-4, composé déjà obtenu par Lobry de Bruyn (7) en fondant ensemble un mélange d'acide mandélique et de trioxyméthylène.

La (*p*-fluorophényl)-5 dioxolanne-1.3 one-4 (II) a été également préparée par cette méthode.

Traitée à froid par la phénylhydrazine, cette dernière a donné le phénylhydrazide de l'acide *p*-fluoromandélique (IV), F 188° (méthanol).

Analyse ($C_{15}H_{13}FN_2O_2$) : calculé %, C 64,61 ; H 5,04 ; N 10,76 ; trouvé %, C 64,42 ; H 5,30 ; N 11,00.

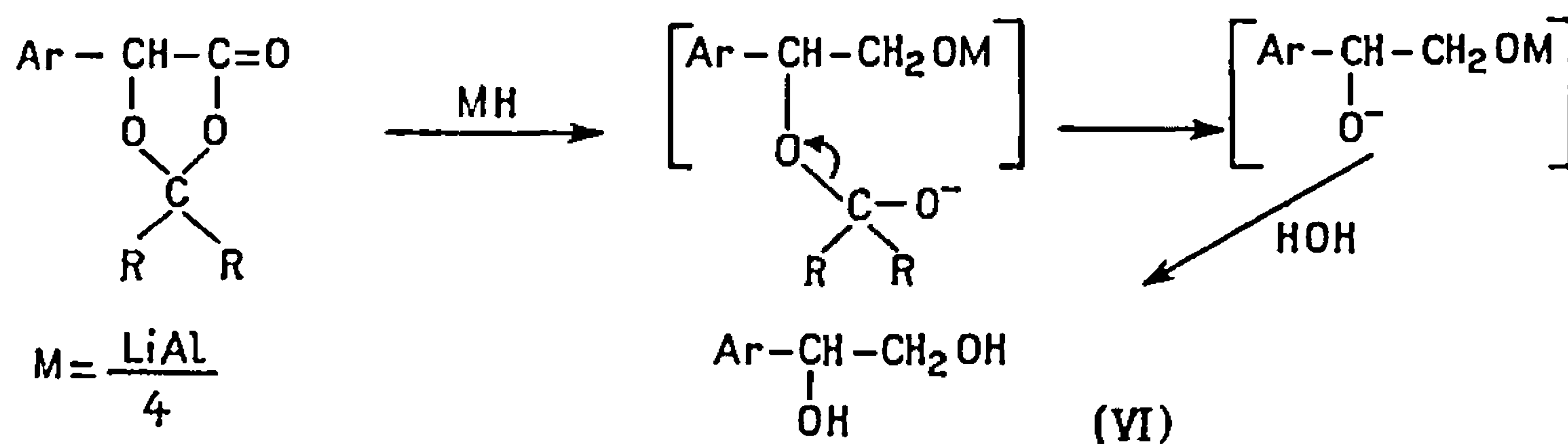
Les conditions opératoires correspondent à celles utilisées pour la chlorométhylation du fluorobenzène ([8]) ; aucune condensation n'a cependant été observée sur le noyau benzénique, la fonction alcool réagit seule. Mais lorsqu'on utilise au départ l'α-chloro-*p*-fluorophénylacétate d'éthyle ($É_{20}$ 129-130° ; n_D^{18} 1,494), on obtient l'(hydroxyméthyl-*p*-fluorophényl) α-chloroacétate d'éthyle (V) provenant de l'hydrolyse du composé chlorométhylé aromatique correspondant.

Liquide incolore $É_{0,07}$ 91-93° n_D^{20} 1,5065.

Analyse ($C_{11}H_{12}ClFO_3$) : calculé %, C 53,56 ; H 4,91 ; trouvé %, C 53,42 ; H 4,66.

La *p*-fluorophényl-5 dioxolanne-1.3 one-4 a été soumise à l'action de $LiAlH_4$ et des organomagnésiens.

A. Réduction par $AlLiH_4$. — L'étude de cette réaction a été faite par N. G. Gaylord et coll. [([9]), ([10])] sur des composés dialcoylés en -2 : le glycol dérivé de l'acide alcool se forme par coupure du composé intermédiaire :

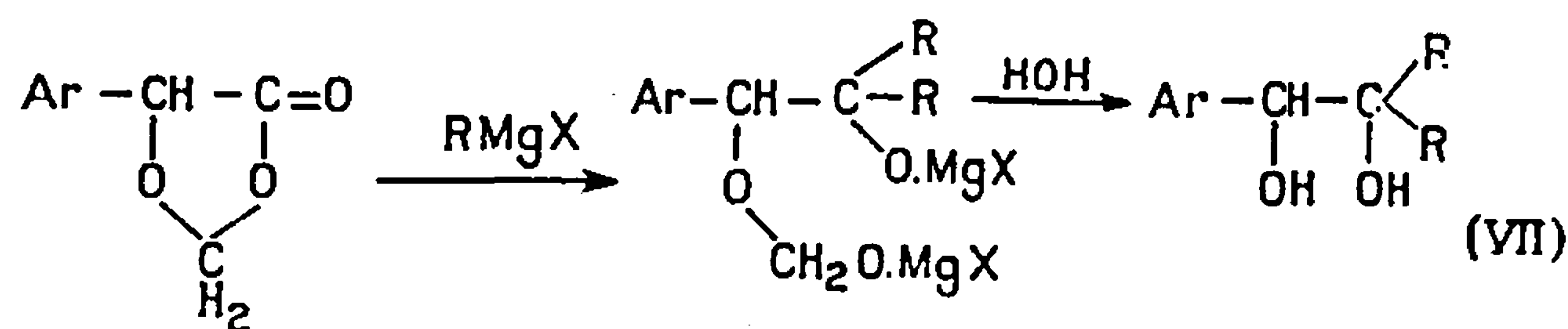


En opérant à ébullition dans l'éther pendant 24 h avec un excès d'hydrure, la *p*-fluorophényl-5 dioxolanne-1.3 one-4 donne après distillation le *p*-fluorophényl-éthylène-glycol (VI), liquide visqueux, $É_7$ 139-140° qui cristallise rapidement. F 53° (éther-éther de pétrole). Rdt 62 %.

Analyse ($C_8H_{10}FO_2$) : calculé %, C 61,59 ; H 6,46 ; trouvé %, C 61,65 ; H 6,55.

Dérivé dibenzoylé : aiguilles blanches, F 84° (méthanol).

B. Action des organomagnésiens. — Les dioxolanones (II) se comportent comme des lactones vis-à-vis des dérivés organométalliques [([11]), ([12]), ([13])]. On obtient en général des α-glycols (VII) par suite de la coupure à l'hydrolyse, de l'hémiacétal formé :



La *p*-fluorophényl-5 dioxolanne-1.3 one-4 a conduit aux *p*-fluorophényl-1 dialcoyl-2.2 éthane-diols 1.2 (VII).

La réaction se fait dans l'éther. L'addition de la dioxolanone au magnésien (dans les proportions 1 : 4) est suivie d'un reflux de 2 h.

Après les traitements habituels, l'élimination du solvant laisse un solide.

	R.	Rdt (%).	F(°C).	Formule brute.	Analyses. Calculé %. C.	H.	Trouvé %. C.	H.
(VII *a*)...	C_2H_5	83	87 (C_6H_6, éther de pétrole)	$C_{12}H_{17}FO_2$	67,98	8,08	67,72	8,51
(VII *b*)...	*n*-C_4H_9	83	120 (hexane)	$C_{16}H_{25}FO_2$	71,57	9,40	71,71	9,65
(VII *c*)...	CH_3	35	58 (cyclohexane)	$C_{10}H_{13}FO_2$	65,20	7,11	64,71	7,16
(VII *d*)...	C_6H_5	55	169-170 (éther de pétrole)	$C_{20}H_{17}FO_2$	77,99	5,56	78,54	5,51

Ces diols (VII) donnent des monoesters acétylés et benzoylés de la fonction alcool secondaire.

L'action du chlorure de *t*-butylmagnésium, étudiée pour des corps analogues par Fuson et Rachlin [12] provoque l'hydrogénolyse de la dioxolanone (II) avec formation de l'acide α-méthoxy-*p*-fluorophénylacétique signalé par Reeve [2].

Déshydratation des α-glycols (VII). — L'acide *p*-toluène sulfonique, à reflux dans C_6H_6 anhydre, déshydrate ces glycols. Les résultats sont fonction de la structure du composé.

1° Pour R = alcoyle, la déshydratation est accompagnée de la migration d'un radical R, ainsi :

a. le (*p*-fluorophényl)-1 éthyl-2 butanediol-1.2 (VII *a*) conduit à la *p*-fluorophényl-4 hexanone-2 (VIII *a*).

$É_{0,05}$ 54°; n_D^{25} 1,4832 [lit. $É_{0,07}$ 53-56°; n_D^{25} 1,4833 [14]] ; infrarouge, ν(C=O) 1720 cm^{-1}.

Semicarbazone, F 125° [lit. F 125-126° [14]].

b. Le (*p*-fluorophényl)-1 butyl-2 hexanediol-1.2 (VII *b*) donne la (*p*-fluorophényl)-6 décanone-5 (VIII *b*).

$É_{0,05}$ 85-90°; n_D^{20} 1,490; infrarouge ν(C=O) 1715 cm^{-1}.

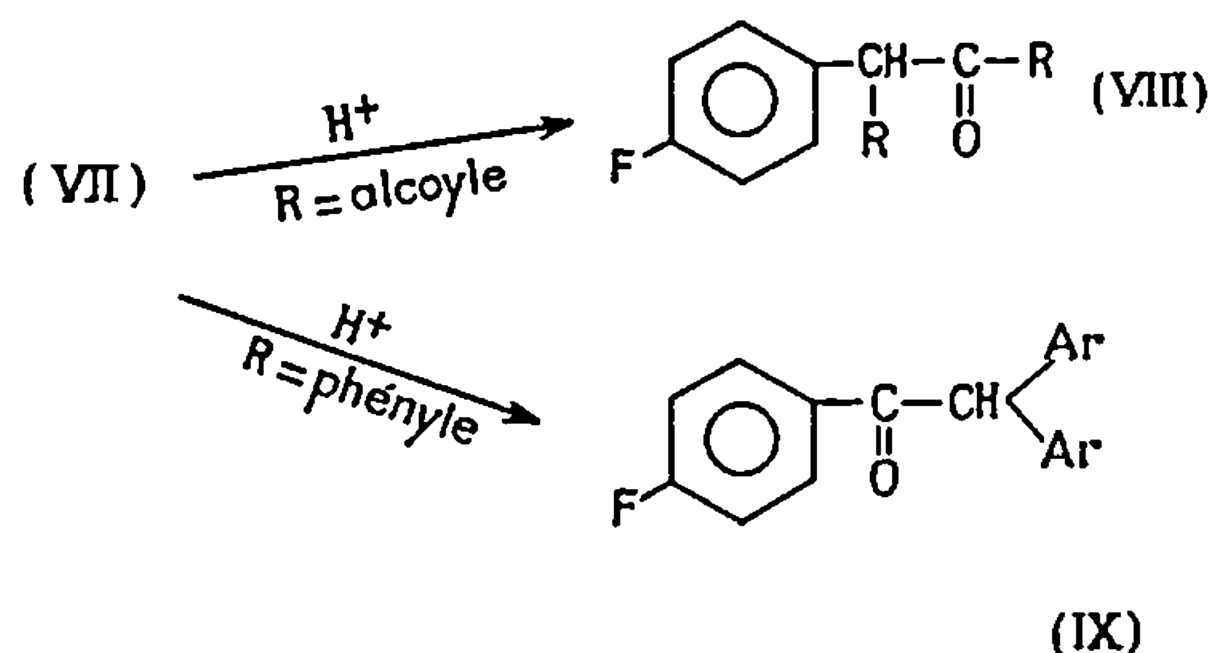
Analyse ($C_{16}H_{23}FO$) : calculé %, C 76,86; H 8,27; trouvé %, C 77,21; H 8,51.

2° Pour R = C_6H_5 (VII *d*), la déshydratation fournit la diphényl-2.2 *p*-fluoroacétophénone (IX).

F 134° (alcool); infrarouge ν(C=O) 1680 cm^{-1}.

Analyse ($C_{20}H_{15}FO$) : calculé %, C 82,90; H 5,21; trouvé %, C 82,51; H 5,32.

L'oxydation acétochromique de (IX) a donné de l'acide *p*-fluorobenzoïque et de la benzophénone.



(*) Séance du 25 septembre 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Janine Besseyre.

([2]) W. Reeve, J. P. Mutchler et C. L. Liotta, *Can. J. Chem.*, 44, n° 5, 1966, p. 575-582.

([3]) P. Maitte, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 431.

([4]) J. Colonge et Boisdé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1337.

([5]) J. Lichtenberger et L. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 468.

([6]) Bistrzycki et Brenken, *Helv. Chim. Acta*, 3, 1920, p. 468.

([7]) Lobry de Bruyn et W. Van Ekenstein, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 21, 1902, p. 316.

([8]) J. Lichtenberger, P. Muller et M. Huguet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1953, p. C 45-46.

([9]) N. G. Gaylord et J. A. Snyder, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1234-1235.

([10]) N. G. Gaylord et D. J. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6641.

([11]) Freudenberg, Todd et Seidler, *Liebig's Ann.*, 501, 1933, p. 210.

([12]) Fuson et Rachlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1567.

([13]) Fuson et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 343.

([14]) T. C. Myers, R. Pratt et R. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5655-5657.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séquence des glucides et des acides aminés dans les glycopeptides isolés du fibrinogène* (1). Note (*) de MM. **Laszlo Mester** (2), **Elemér Moczár** et Mme **Lenke Szabados**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude des oligosaccharides qui se trouvent dans les hydrolysats partiels des fibrinoglycopeptides permet d'indiquer les principales liaisons existant entre les glucides qui constituent les chaînes osidiques du fibrinogène.

Après le dosage des acides aminés, la séquence de ceux-ci dans les fibrinoglycopeptides a été déterminée.

Les premières informations concernant la structure de la partie glucidique du fibrinogène ont été obtenues grâce à des essais effectués directement sur le glycoprotéide (3).

Pour une étude plus poussée de la structure des fragments glucidiques, nous avons dégradé le fibrinogène par la « pronase » et nous avons isolé trois glycopeptides (fibrinoglycopeptides A, B et C) qui, tenant compte de leurs poids moléculaires, représentent six chaînes glucidiques, réparties sur les six hémisphères protidiques, constituant la molécule du fibrinogène [(4), (5), (6)].

Depuis, des glycopeptides similaires ont été isolés par d'autres équipes, qui ont étudié surtout la partie peptidique de ces fragments [(7), (8)].

Nous avons rapporté [(9), (10), (11)], que toutes les molécules d'acide sialique, dont l'une des moitiés est N-acétylée, l'autre moitié N-glycolylée, se trouvent en position terminale.

Sur 3 molécules de D-galactose, l'une est en position terminale, la seconde est liée avec l'acide sialique par l'hydroxyle en C_3 (celui-ci n'étant oxydé par l'acide periodique, qu'après élimination de l'acide sialique), et la troisième contient l'acide sialique lié très probablement par l'hydroxyle en C_6.

Des 4 molécules de D-mannose, seulement deux sont oxydées par l'acide periodique, ce qui rend très probable que les deux autres, non oxydées, sont liées par l'hydroxyle en C_3.

La liaison entre la partie glucidique et la partie peptidique des fibrinoglycopeptides s'est révélée identique à celle de l'ovalbumine, de l'ovomucoïde, de l'α_1-acide glycoprotéine et de la γ-globuline, laquelle est formée par l'acétamido-2 (L-β-aspartamido)-β-1 didésoxy-1.2 D-glucose [(10), (12)].

L'étude des oligosaccharides qui se trouvent dans les hydrolysats partiels des glycopeptides permet d'indiquer maintenant les autres principales liaisons existant entre les glucides qui constituent les chaînes osidiques du fibrinogène.

Identification des oligosaccharides dans l'hydrolysat partiel des fibrinoglycopeptides. — Avant l'hydrolyse partielle, les acides sialiques ont été éliminés par une hydrolyse acide ménagée (1 g glycopeptide chauffé pendant 1 h au bain-marie dans 50 ml 0,05 N-H_2SO_4) suivie d'un passage sur colonnes « Amberlite IR-45 » (OH).

40 ml de solution aqueuse des glycopeptides « désialinisés » ont été chauffés avec 30 ml de résine « Amberlite IR-120 » (H^+) au bain-marie bouillant pendant 1 h. La résine a été essorée, lavée par l'eau et les éluats contenant les glucides neutres ont été soumis à une chromatographie sur papier en divers solvants. La meilleure séparation a été obtenue par le système *n*-BuOH-AcOH-H_2O (12 : 3 : 5).

Les deux taches les plus importantes ont été identifiées.

La tache ayant une valeur $R_{galactose}$ de 0,86 dans le solvant ci-dessus [$R_{galactose}$ 0,5 dans BuOH-EtOH-H_2O (10 : 1 : 2)], s'est révélée identique avec la N-*acétyl-lactosamine* [13] (D-galactosyl-β-1.4 N-acétyl-D-glucosamine). L'hydrolyse acide de ce produit a fourni du D-galactose et de la D-glucosamine en quantités équimoléculaires. Après réduction par le borohydrure de sodium suivie d'une hydrolyse acide, le D-galactose et le D-glucosaminitol ont été identifiés. La réaction d'Ehrlich « indirecte » étant négative, la présence d'une liaison 1-4 est confirmée.

La deuxième tache, ayant une valeur de $R_{galactose}$ de 0,62 dans le premier solvant, correspond au dimannoside 1 : 6 rapporté par Adam-Chosson et Montreuil [14] dans l'hydrolysat partiel de l'ovomucoïde. Après réduction par le borohydrure de sodium, l'hydrolyse acide a libéré du D-mannose et du D-mannitol.

Les mêmes taches ont été retrouvées dans les hydrolysats partiels des glycopeptides A, B et C isolés par électrophorèse.

Nous considérons qu'il est encore prématuré de formuler définitivement la structure des chaînes osidiques du fibrinogène mais nous pouvons dès à présent indiquer ci-dessous les principales liaisons qui existent entre les constituants de ces chaînes, et les séquences des glucides qu'on peut retrouver dans chaque glucopeptide, même si leur participation dans la formation de ces chaînes est différente :

Tableau I.

```
                                                                   NH...
                                                                   |
SIA 2 → 6 Gal β-1 → 4 GlcNAc...        GlcNAc β-1→ NH—CO—CH2CH—CO...
SIA 2 → 3 Gal β-1 → 4 GlcNAc...        → 3 Man...                → 3 Man...
          Gal β-1 → 4 GlcNAc...                ...Man 1 → 6 Man...
          \_________________/                  \_________________/
          N-Acétyl-lactosamine                   Mannobiose 1-6
```

Séquence des acides aminés dans les fibrinoglycopeptides. — Le dosage des acides aminés [15] dans les trois principaux glycopeptides (A_1, B_1 et C_1 dans le tableau II) a démontré, en plus de l'acide aspartique, la présence de lysine et de thréonine dans le glycopeptide A_1, la présence de l'acide

TABLEAU II.

Composition en acides aminés des fibrinoglycopeptides.

Glycopeptides.	Micromoles d'acides aminés par 0,5 g de substance									Acides sialiques (cal. en N-acétyl) (%).
	Asp.	GlcN.	Lys.	Thr.	Ser.	Glu.	Arg.	Gly.	Val.	
A_1	122	422	100	43	(21)	–	–	–	–	7,4
	1 :	3,5								
A_2	127	497	100	109	67	–	–	–	–	4,0
	1 :	3,9								
B_1	139	471	–	–	–	146	119	100	83	14,6
	1 :	3,4								
B_2	110	354	(34)	(20)	(19)	65	52	(25)	–	19,9
	1 :	3,2								
$B_3 = A_3$	136	372	100	44	(18)	–	–	–	–	24,0
	1 :	2,8								
C_1	102	411	–	–	–	131	92	79	66	13,5
	1 :	4								
C_2	103	300	(39)	(15)	(17)	82	–	40	(27)	11,6
	1 :	3								

glutamique, de l'arginine, de la glycine et de la valine dans les glycopeptides B_1 et C_1.

Dans le glycopeptide A_1, l'asparagine est N-terminale (déterminée selon la méthode de Sanger) et la thréonine C-terminal (déterminée d'après la méthode d'Akabori), donc la séquence des acides aminés est

(N-term.) Asp-Lys-Thr (C-term.).

Dans les glycopeptides B_1 et C_1 l'asparagine n'est ni N-terminal, ni C-terminal, mais il y a de l'arginine C-terminal et de la valine N-terminal. Comme la présence de l'acide glutamique N-terminal a été rapportée dans les fragments glycopeptidiques plus fortement dégradés [(7), (8)], la séquence probable des acides aminés dans les fibrinoglycopeptides B_1 et C_1 est la suivante :

(N-term.) Val-Gly-Glu-Asp-Arg (C-term.).

Par électrophorèse à haute tension [5 000 V dans un tampon : pyridine-acide acétique-eau (25 : 1 : 225); pH 6,9], à côté des trois principaux glycopeptides A_1 B_1 et C_1, quatre autres fragments ont été isolés et ont été dénommés A_2, B_2, B_3 et C_2, suivant leur mobilité électrophorétique. A_2 a la même composition que A_1, mais en plus de l'acide aspartique, de la lysine et de la thréonine, il contient encore de la sérine N-terminal.

B_3, contenant de la lysine et de la thréonine, appartient au même groupe que les fragments A_1 et A_2, il nous semble donc plus logique de le désigner comme fragment A_3. Il est caractérisé cependant par un taux d'acide sialique beaucoup plus élevé que celui des fragments A_1 et A_2 et en même temps il contient moins de D-glucosamine que ceux-ci.

Le fragment B_2, présent en faible proportion, s'est avéré identique à un mélange des fragments B_1 et A_3.

Finalement le fragment C_2, présent aussi en faible proportion, est caractérisé, à côté de l'acide aspartique et des faibles quantités de glycine et de lysine, par la présence de l'acide glutamique, tandis que l'arginine en est absent.

Reste à savoir, si les fibrinoglycopeptides A_1, A_2 et A_3 d'une part, B_1, C_1 et C_2 d'autre part, sont respectivement, les produits de dégradation des mêmes chaînes glycoprotidiques, ou s'il s'agit d'une dispersion hétérogène des molécules du fibrinogène comme cela a été suggéré récemment[16]

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) Avec le concours des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U.S.A. (Grant n° H-6926).

(2) Conférence de M.L. Mester au *International Symposium on Glycosaminoglycans, Glycoproteins and Glycolipids* le 19 août 1967, Korin Kaku, Takanawa, Tokyo.

(3) L. Mester, E. Moczàr et K. Laki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 307.

(4) L. Mester, E. Moczàr, G. Medgyesi et K. Laki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3210.

(5) L. Mester, E. Moczàr, G. Vass et L. Szabados, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2342.

(6) L. Mester et E. Moczàr, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2617.

(7) M. Mészaros, *Z. Physiol. Chem.*, 335, 1964, p. 277.

(8) R. H. Haschemeyer, M. A. Cynkin, L.-Ch. Han et M. Trindle, *Biochemistry*, 5, 1966, p. 3443.

(9) L. Mester, E. Moczàr, G. Vass et L. Szabados, *Proceedings of the N.A.T.O. Advanced Study Conference*, 1964, on *Structure and Function of Connective and Skeletal Tissue*, Butterworths, London, 1965, p. 171.

(10) L. Mester, E. Moczàr, G. Vass et L. Szabados, *Path. Biol.*, 13, 1965, p. 540.

(11) L. Mester, *Structure and Possible Role of the Carbohydrate Moiety in Fibrinogen* in Laki's *Fibrinogen*, M. Dekker, New York, 1967, p. 165-184.

(12) L. Mester, A. Schimpl et M. Senn, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1697.

(13) R. G. Spiro, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 646.

(14) A. Adam-Chosson et J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 1881.

(15) Les dosages ont été effectués sur un « Autoanalyzer Technicon » par Mlle C. Gros à l'Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay.

(16) R. Montgomery, *Heterogeneity of Carbohydrate Prosthetic Groups in Glycoproteins* (*4th Intern. Conf. on Carbohydrate Chem.*, July 1967, Kingston, Abstr., p. 54).

(C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique du transfert de chaleur dans une colonne cylindrique.* Note (*) de M. ROBERT DELBOUYS, transmise par M. Paul Pascal.

Les coefficients intervenant dans le transfert de chaleur sont précisés et le profil des températures est établi.

Nous avons repris l'étude du transfert de chaleur entre un gaz et une paroi cylindrique dans le cas très simple où le gaz est en écoulement laminaire à distribution parabolique des vitesses et la paroi à température constante T_e. Nous supposons le débit de gaz constant et la distribution des vitesses invariables. La température initiale du gaz est T_1. L est la longueur du cylindre et r_0 son rayon.

MISE EN ÉQUATION. — Graetz [1] est le premier auteur à avoir abordé ce problème. L'équation aux dérivées partielles qu'il a établie, s'écrit en coordonnées cylindriques réduites :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z^+} = \frac{1}{1 - r^{+2}} \frac{1}{r^+} \frac{\partial}{\partial r^+}\left(r^+ \frac{\partial \theta}{\partial r^+}\right), \tag{1}$$

r et z désignent respectivement la distance à l'axe et la côte prise le long de l'axe :

$$\theta = T - T_e, \tag{2}$$

$$r^+ = \frac{r}{r_0}, \tag{3}$$

$$z^+ = \frac{z}{r_0} (\mathrm{RePr})^{-1}, \tag{4}$$

Re et Pr représentent les nombres de Reynolds et de Prandtl.

Les conditions aux limites sont :

$$\theta = 0 \quad \text{pour} \quad r^+ = 1, \tag{5}$$

$$\theta = \theta_1 \quad \text{pour} \quad z^+ = 0. \tag{6}$$

SOLUTION DE GRAETZ. — Cet auteur a cherché une solution de la forme

$$\theta = Z(z^+) R(r^+). \tag{7}$$

L'équation différentielle en R résultante s'écrit

$$\frac{d^2 R}{dr^{+2}} + \frac{1}{r^+} \frac{dR}{dr^+} + \lambda^2 (1 - r^{+2}) R = 0. \tag{8}$$

Graetz a montré que l'équation (8) admet comme solution un développement en série de la forme

$$R = \sum_{n=0}^{\infty} B_{2n} r^{+2n}. \tag{9}$$

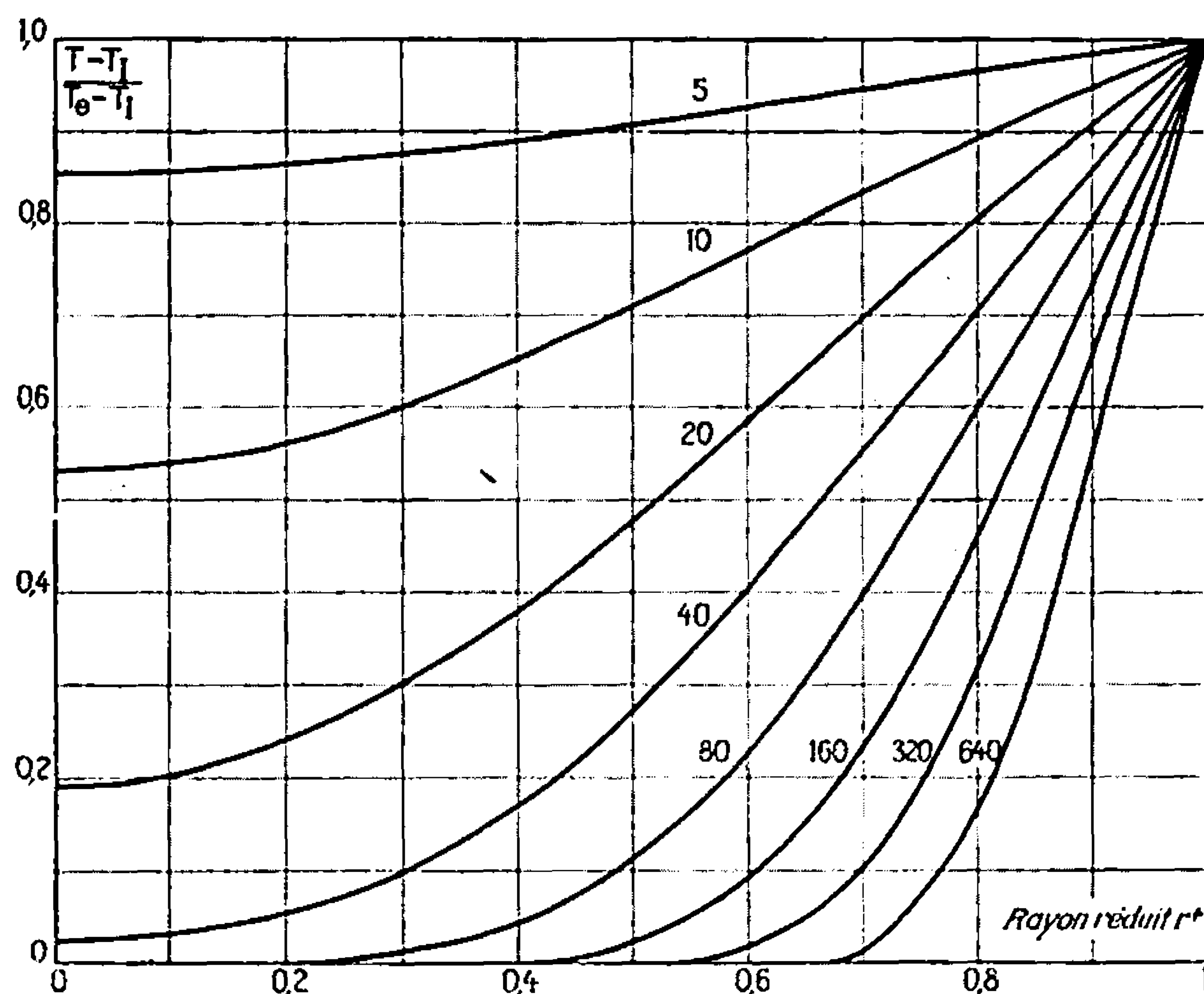
Les coefficients B_{2n} sont liés par la relation de récurrence (10) :

$$B_{2n} = \frac{\lambda^2}{(2n)^2} (B_{2n-4} - B_{2n-2}). \tag{10}$$

La condition aux limites (5) impose

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_{2n} = 0. \tag{11}$$

L'équation (11) en λ est de degré infini et a pour racines les valeurs propres de l'équation différentielle (8).



Profil des températures. Paramètre : nombre de Graetz, Gz.

La solution générale de (1) s'écrit alors

$$\theta = \theta_1 \sum_{i=1}^{\infty} C_i R_i(r^+) e^{-\lambda_i^2 z^+}. \tag{12}$$

Les coefficients C_i déterminés à partir de la deuxième condition aux limites ont pour expression

$$C_i = -\frac{2}{\lambda_i \left(\dfrac{\partial R_i}{\partial \lambda}\right)_{\substack{r^+=1 \\ \lambda=\lambda_i}}}. \tag{13}$$

Enfin à l'aide des coefficients M_i, on peut obtenir la température moyenne T_2 à la sortie de l'échangeur par la formule

$$(14) \qquad T_2 - T_e = (T_1 - T_e) \sum_{i=1}^{\infty} M_i e^{-\lambda_i^2 z^+}.$$

Calcul des valeurs propres et des coefficients C_i et M_i. — Plusieurs auteurs dont Nusselt [2], Jakob [3], Lee, Nelson, Cherry, Boelter [4], Lipkis [5] ont calculé par diverses méthodes les toutes premières valeurs de λ_i, C_i et M_i. Ces résultats présentant quelques disparités, nous avons établi un programme de calcul sur ordinateur permettant de les retrouver. Le programme écrit en langage symbolique « Fortran 4 » fournit les sept premières valeurs de λ_i, C_i et M_i en double précision. Nous utilisons pour cela une méthode de dichotomie associée à une méthode de substitution.

Nous obtenons les valeurs consignées dans le tableau suivant :

Valeur propre n°	Valeur propre.	Coefficient C_n.	Coefficient $-\frac{1}{2} C_n R'_n$.	Coefficient $M_n \times 100$.
1.....	2,704 364 419 88	1,476 435 406 67	0,748 474 555 080	81,905 044
2.....	6,679 031 449 35	—0,806 123 895 55	0,543 827 956 213	9,752 692 5
3.....	10,673 379 538 0	0,588 762 153 61	0,462 861 060 144	3,250 399 2
4.....	14,671 078 462 7	—0,475 850 426 25	0,415 418 453 54	1,544 015 7
5.....	18,669 871 870 1	0,405 021 81	0,382 919 19	0,878 849 3
6.....	22,669 144	—0,355 756 8	0,358 685 96	0,558 385 4
7.....	26,668 4	0,319 149	0,339 884	0,382 27

Jakob avait donné

$$M_1 = 0{,}820, \qquad M_2 = 0{,}0972, \qquad M_3 = 0{,}0135.$$

Établissement du profil des températures du gaz. — La solution (12) de l'équation (1) fait intervenir le nombre de Graetz défini par

$$(15) \qquad Gz = \frac{\pi}{2} \frac{r_0}{L} \mathrm{RePr}.$$

Nous avons représenté sur la figure ci-contre les variations du rapport $(T - T_1)/(T_e - T_1)$ en fonction du rayon réduit r^+, pour des nombres de Graetz variant en progression géométrique de raison 2.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) L. Graetz. *Ann. Physik.*, N. F., 25, 1885, p. 337.
(2) W. Nusselt, *Z. d. Ver. deutsch Ing.*, 54, 1910, p. 1154.
(3) M. Jakob, *Heat Transfert*, John Wiley and Sons Inc., 1962.
(4) A. Lee, W. O. Nelson et V. H. Cherry, *Boelter L. M. K., Proceed. 5th International Congress Appl. Mech.*, 1938, p. 571.
(5) R. P. Lipkis, *M. Sc. Thesis University of California*, Los Angeles, 1954.

(*Centre de Recherche de Chimie, École Centrale, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de quelques dialcoylphosphines.* Note (*) de M. **Daniel Voigt**, Mme **Reine Turpin** et M. **Michel Torres**, transmise par M. Paul Pascal.

La rotation magnétique de la liaison P—H a été déterminée à partir des rotations moléculaires des composés PHR_2. Cette valeur diffère sensiblement de celle qu'on peut déduire de l'étude de PH_3.

L'étude magnétooptique d'un assez grand nombre de composés phosphorés du type P(X, Y, Z) (avec X, Y, Z = R, SR, OR, Cl) a permis, en reprenant les principes antérieurement établis par Gallais et coll. [1], de jeter les bases d'une systématique de modules de liaisons valable pour l'ensemble des composés aliphatiques du phosphore [2]. Cependant l'étude de la liaison phosphore-hydrogène n'avait pas été abordée.

Dans ce travail nous avons préparé et étudié quelques dialcoylphosphines : connaissant par ailleurs le module de la liaison (P—C) [2] on a pu ainsi atteindre celui de la liaison (P—H). La question de savoir si ces modules sont utilisables pour d'autres molécules telles que PH_2R ou PH_3 risque cependant de se poser si l'on se réfère à ce que l'un d'entre nous avait constaté dans le cas des molécules de la suite NR_3, NHR_2, NH_2R et NH_3 [3].

L'obtention des dialcoylphosphines fait appel à la réduction de dérivés organophosphorés de type varié : l'action de l'hydrure de Schlesinger sur les tétraalcoyldithiophosphines [[4], [5]] permet d'obtenir les composés désirés avec un bon rendement à condition d'opérer en atmosphère inerte, car au contact de l'air la formation d'oxyde est immédiate. Aussi avons-nous apporté un soin particulier au contrôle de la pureté des produits obtenus.

A cet égard, malgré les précautions prises, l'analyse pondérale du phosphore n'a pu donner de résultat satisfaisant (tableau I) comme c'est souvent le cas des molécules organophosphorées [6]. Aussi avant de procéder à toute mesure physique (densité, indice de réfraction ou constante de Verdet) d'un échantillon donné, avons-nous dans chaque cas enregistré son spectre infrarouge. Nous avons pu ainsi vérifier, toujours en opérant en atmosphère contrôlée, l'absence de la bande d'absorption caractéristique du vibrateur (P.O) tandis que nous pouvions toujours identifier la bande ν(P—H) aux environs de 2 270 cm^{-1} [7].

Tableau I.

	C %		H %		P %	
PHR_2.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
R = C_2H_5	52,56	53,32	12,24	12,31	33,66	34,38
n-C_3H_7	61,05	60,99	12,85	12,79	24,73	26,21
n-C_4H_9	64,82	65,71	12,92	13,09	19,83	21,18

Pour la détermination de l'indice de réfraction, bien qu'ayant recours à un réfractomètre d'Abbe (à cause de la rapidité de la mesure) nous avons constaté la formation quasi immédiate de cristaux de $OPHR_2$. Pour l'éviter nous avons dû placer le réfractomètre dans une enceinte préalablement remplie d'argon. Les densités ont été également déterminées sous argon.

Le tableau II rassemble les résultats de ces mesures. Dans l'avant-dernière colonne de ce même tableau nous avons rapporté la valeur de la réfraction moléculaire expérimentale de chacun des trois composés étudiés que nous avons calculée au moyen de la relation de Lorenz-Lorentz et nous avons comparé cette grandeur à la valeur qu'on peut obtenir en utilisant les modules de liaison proposés par Gillis ([11]), Sayre ([12]) et nous-mêmes ([13]).

TABLEAU II.

PHR_2.	É (°C/760 mm)		d_4^{20}		n_D^{20}		R_M^D	
	mes.	litt.	mes.	litt.	mes.	litt.	exp.	calc.
$R = C_2H_5$	85	85 [(8), (9)]	0,7862	–	1,447	–	30,59	30,51
C_3H_7	136	–	0,7937	–	1,541	–	40,08	39,81
C_4H_9	178	181 (10)	0,8083	0,8078 (7)	1,456	1,4552 (7)	49,12	49,10

Le tableau III est relatif aux constantes magnétooptiques des trois dialcoylphosphines étudiées. Elles ont été déterminées dans des conditions déjà décrites ([14]).

TABLEAU III.

PHR_2.	$[\rho]$.	$[\rho]_M$.	$\rho(-CH_2)$.	$[\Omega]_M$.
$R = C_2H_5$	$7{,}74_8$	698		542
			74	
C_3H_7	$7{,}16_2$	846		655
			73	
C_4H_9	$6{,}78_5$	992		766

L'examen de ce tableau fait apparaître une progression régulière des rotations magnétiques moléculaires impliquant pour le module d'un chaînon $(-CH_2)$ la valeur de 73,5 µrd, valeur très voisine de celle qu'on trouve habituellement en série aliphatique soit 73 µrd ([1]).

Suivant les principes établis par Gallais et coll., en particulier pour les composés du phosphore ([2]), la contribution magnétooptique de la liaison (P—H) représentée par le symbole $\rho(P/5 - H/1)$ peut être déduite de la rotation moléculaire d'une dialcoylphosphine par la relation

$$[\rho]_M PHR_2 = \rho(P/5 - H/1) + 2\rho(P/5 - C/4) + 2\rho(R) + 2\rho(e)_P. \quad (1)$$

$2\rho(e)_P$ représentant la contribution magnétooptique du doublet électronique libre porté par l'atome de phosphore tricoordonné.

La rotation de la liaison (P—C) et des liaisons (C—C) et (C—H) intervenant dans les radicaux alcoyliques R étant connue [(1), (2)], l'équation (1) permet de calculer $\rho(P/5 - H/1)$. Les valeurs obtenues ainsi que leur moyenne figurent dans le tableau IV.

Tableau IV.

Formule.	Décomposition de la molécule en liaisons.	R.	$\rho(P/5 - H/1) + 2/3\,\rho(e)_P$ (*).
PHR_2	$2(P/5 - C/4) + 2R + (P/5 - H/1)$	C_2H_5	70,5
		C_3H_7	72,8
		C_4H_9	72,4
	Moyenne		72

(*) $\rho(P/5 - H/1)$ est évidemment connu à la constante $-2/3\,\rho(e)_P$ près tout comme les rotations magnétiques imputables aux autres liaisons σ issues d'un atome de phosphore tricoordonné (2).

En attendant que soit connue la rotation des molécules PH_2R, nous pouvons rapprocher la valeur ainsi obtenue, soit $[72\,\mu\text{rd} - 2/3\,\rho(e)_P]$, de celle qu'on peut déduire du travail de Mallemann et Gabiano sur le gaz PH_3. Selon ces auteurs

$$[\rho]_M\, PH_3\ (\text{gaz}) = 361\ \mu\text{rd} \quad (^{15}).$$

Or, on sait que la rotation à l'état gazeux peut être pratiquement confondue avec la rotativité telle que la définit de Mallemann (16). Le facteur $9n/(n^2+2)^2$, dans lequel n est l'indice de réfraction du liquide, varie selon les diverses substances de 0,78 à 0,82. Faute de connaître l'indice de réfraction à 20°C de PH_3 liquide, on est donc amené à se contenter d'une valeur approchée (à ± 3 % près) de la rotation à l'état liquide de la molécule PH_3 déduite de la mesure de Mallemann et Gabiano, soit

$$[\rho]_M\, PH_3\ (\text{liquide}) = (361/0{,}8)\ \mu\text{rd},$$

ce qui conduit à

$$\rho(P/5 - H/1) = [148 - 2/3\,\rho(e)_P]\ \mu\text{rd}.$$

Ce résultat, même compte tenu de l'approximation, est fort différent de celui auquel nous sommes parvenus dans le cas des dialcoylphosphines.

Il semble donc que l'additivité observée très généralement en effet Faraday ne s'applique pas plus au cas des molécules de la série PR_3, PHR_2, PH_2R, PH_3 qu'à celui des molécules de la série NR_3, NHR_2, NH_2R, NH_3.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

([2]) M.-C. Labarre, D. Voigt et F. Gallais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).
([3]) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 942; D. Voigt et F. Gallais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 2 et 111.
([4]) K. Issleib et A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 704.
([5]) H. Niebergall, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 210.
([6]) *Cf.* par exemple G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1re éd., 1950; M. Baudler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 171.
([7]) H. Schindlbauer et E. Steininger, *Monatsch. Chem.*, 92, 1961, p. 868.
([8]) L. Horner, H. Hoffmann et P. Beck, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1583.
([9]) Koppers Co, Inc. Ger. 1083.262, 15 juin 1960.
([10]) A. R. Stiles, F. F. Rust et W. E. Vaughan, U. S. 2803.597, 20 août 1957.
([11]) R. G. Gillis, Defence Standards Laboratories (Australia), Note technique n° 51, juillet 1959.
([12]) R. Sayre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.
([13]) D. Voigt et M.-C. Labarre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1583.
([14]) D. Voigt, M.-C. Labarre et R. Turpin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3632.
([15]) R. de Mallemann et F. Suhner, *Tables de Constantes et Données numériques*, 3, *Effet Faraday et Effet Kerr*, Hermann et Cie, Paris, 1951.
([16]) R. de Mallemann, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 295.

(Faculté des Sciences, Chimie inorganique,
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires de quelques dinitriles et esters nitriles éthyléniques.* Note (*) de Mme **Paulette Rivet-Le Guellec** et M. **Guy Martin**, présentée par M. René Lucas.

La comparaison des moments dipolaires mesurés et calculés vectoriellement pour des composés de formule générale $(R_1)(R_2)C=C(CN)(CO_2C_2H_5)$ a permis de confirmer les structures de certains isomères *cis-trans* éthyléniques; elle montre qu'il existe, pour les composés substitués en para sur le cycle, une corrélation entre le moment d'interaction et le moment du substituant, corrélation que nous avions déjà observée dans le cas des dinitriles. Néanmoins, nous n'avons pu conclure définitivement quant à l'orientation du groupement ester.

Parallèlement aux résultats obtenus au laboratoire, relatifs à la réactivité [(1), (2), (3)], à la réduction polarographique (4) et à l'absorption infrarouge [(5), (6)] et ultraviolette (6) de composés de formule générale $(R_1)(R_2)C=C(CN)(CO_2C_2H_5)$, nous avons entrepris d'étudier leur moment dipolaire afin de préciser la structure des isomères éthyléniques *cis* et *trans*, et de mettre en évidence les influences, sur le moment, d'un substituant sur le cycle et de la conjugaison du cycle avec les liaisons C=C et C=O.

Préparation des composés et mesure de leur moment dipolaire. — Les méthodes de préparation des composés et la technique de mesure des moments dipolaires ont déjà été exposées dans un travail (7) relatif à des dinitriles éthyléniques $(R_1)(H)C=C(CN)_2$, pour lesquels nous avons obtenu quelques résultats nouveaux.

	I.	II.	III.	IV.	V.
R_1	p-FC_6H_4	p-$N(CH_3)_2C_6H_4$	p-$NO_2C_6H_4$	o-$NO_2C_6H_4$	m-$NO_2C_6H_4$
μ (en D.).....	4,43	9,16	3,19	6,00	4,17

L'ensemble des résultats obtenus pour les dinitriles montre que les substituants dont le moment de groupe est négatif provoquent une dépréciation du moment, alors que les substituants dont le moment de groupe est positif provoquent une exaltation du moment. Cette variation du moment de la molécule est en rapport avec l'importance du moment de groupe.

Pour les composés o-NO_2 et m-NO_2, la comparaison des moments mesurés et des moments calculés vectoriellement semble indiquer que pour les composés IV et V les deux positions ortho et méta sont possibles.

Détermination des moments dipolaires par construction vectorielle. — Les résultats expérimentaux ont été comparés aux moments calculés par additivité des moments de groupe pour lesquels nous avons pris les valeurs indiquées par Smith (8). La structure de ces molécules n'ayant pas, jusqu'à présent, été établie aux rayons X, nous avons pris tous les angles égaux à 120°.

Ces moments ont été calculés de deux manières :

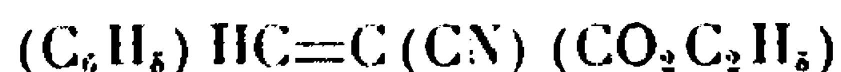
a. en prenant comme moment de groupe μ_0 de


$(C_6H_5)\,HC{=}C(CN)\,(CO_2C_2H_5)$

la somme des moments du styrolène (0,2 D pris suivant la direction de la liaison éthylénique) et des groupes $-CN$ (3,50 D) et $-CO_2C_2H_5$ (1,56 D) considéré comme ayant une structure *trans* [9] et calculé d'après Smyth [10]. L'ensemble de la molécule est supposé plan, excepté le groupement OC_2H_5, qui ferait un angle de 30° avec le plan de la molécule.

Nous avons envisagé deux orientations pour la liaison C=O : l'une I, où C=O est dirigée vers R_2, l'autre II, où C=O est dirigée vers C≡N. On obtient respectivement $\mu_0 = 2{,}20$ et 4,67 D;

b. en prenant comme moment de groupe μ_0 de


$(C_6H_5)\,HC{=}C(CN)\,(CO_2C_2H_5)$

la valeur expérimentale 3,05 D, mais faisant avec la direction de C=C, l'angle obtenu soit avec l'hypothèse I, soit avec l'hypothèse II.

Pour OH, OCH_3, NH_2 et $N(CH_3)_2$ nous avons fait trois calculs différents, *r*, *s* et *t*, en supposant : (*r*) que OH, OCH_3, NH_3 et $N(CH_3)_2$ tournent autour des liaisons C—O ou C—N; (*s*) que μOH, μOCH_3, μNH_2 et $\mu N(CH_3)_2$ sont fixes dans le plan de la molécule et dirigés vers la droite de la liaison C—O ou C—N; (*t*) que μOH, μOCH_3, μNH_2 et $\mu N(CH_3)_2$ sont fixes dans le plan de la molécule et dirigés vers la gauche de la liaison C—O ou C—N.

Résultats. — Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau.

La comparaison des moments mesurés et des moments calculés ne permet pas de choisir nettement entre les structures I et II. Cependant, la comparaison de l'angle formé par le moment du substituant sur le cycle et le moment mesuré de la molécule, avec l'angle correspondant obtenu dans les constructions vectorielles semble être en faveur de la structure II pour les isomères éthyléniques *trans*.

Quelle que soit la position envisagée par C=O dans les deux isomères $(p\text{-}NO_2C_6H_4)(CH_3)\,C{=}C(CN)\,(CO_2C_2H_5)$, les résultats permettent de différencier nettement le composé *cis* du composé *trans* en accord avec les résultats en ultraviolet [6].

La courbe représentant la variation du moment d'interaction $\Delta\mu$ dans les composés substitués en para sur le cycle, en fonction du moment du substituant indique qu'il existe une corrélation entre ces deux valeurs; les substituants à moment important ont de grands moments d'interaction.

Le problème de la structure des isomères éthyléniques est rendu complexe par le nombre de paramètres inconnus entrant dans la géométrie des molécules. Pour trancher ces questions, nous utiliserons les résultats de radiocristallographie et de résonance magnétique nucléaire.

Composés.		I. μ vect. Réf. 2,20.	I. μ vect. Réf. 3,05.	I. Moment d'inter.	II. μ vect. Réf. 4,67.	II. μ vect. Réf. 3,05.	II. Moment d'inter.	μ mesuré.
(VI) $R_1 = p\text{-}CH_3C_6H_4$, $R_2 = H$		2	2,87	0,39	4,60	3	0,26	3,26
(VII) $R_1 = p\text{-}FC_6H_4$, $R_2 = H$		3,20	4	—0,87	5,24	3,69	—0,56	3,13
(VIII) $R_1 = p\text{-}BrC_6H_4$, $R_2 = H$		3,22	4,04	—0,92	5,27	3,72	—0,60	3,12
(IX) $R_1 = p\text{-}ClC_6H_4$, $R_2 = H$		3,23	4,05	—0,98	5,27	3,73	—0,67	3,07
(X) $R_1 = p\text{-}OHC_6H_4$, $R_2 = H$	*t*...	1,80	2,50	1,31	3,67	2,15	1,66	3,81
	r...	2,51	3,35	0,46	4,85	3,25	0,56	
	s...	3,66	4,50	—0,69	6,12	4,50	—0,69	
(XI) $R_1 = p\text{-}OCH_3C_6H_4$, $R_2 = H$.	*t*...	1,76	2,50	1,15	3,75	2,20	1,45	3,65
	r...	2,50	3,35	0,30	4,85	3,25	0,40	
	s...	3,50	4,35	—0,70	5,95	4,35	—0,70	
(XII) $R_1 = p\text{-}N(CH_3)_2C_6H_4$, $R_2 = H$	*t*...	1,15	1,85	3,76	3,70	2,20	3,41	5,61
	r...	2	2,67	2,94	4,57	3,05	2,56	
	s...	2,83	3,57	2,04	5,45	3,90	1,71	
(XIII) $R_1 = p\text{-}NO_2C_6H_4$, $R_2 = H$		5,40	6,14	—1,40	6,82	5,57	—0,83	4,74
(XIV) $R_2 = o\text{-}NO_2C_6H_4$, $R_2 = H$.	2...	5,50	6,15	–	8,05	6,50	–	3,70
	6...	1,88	1,15	–	1,50	1,50		
(XV) $R_2 = m\text{-}NO_2C_6H_4$, $R_2 = H$.	3...	6,15	7	–	8,55	6,95	–	3,77
	5...	3,45	3,55	–	3,30	2,75		
(XVI) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$		2,20	3,05	–	4,67	3,05	–	3,12
(XVII) $R_1 = R_2 = C_6H_5$		–	–	–	–	–	–	4,47
(XVIII) $R_1 = p\text{-}NH_2C_6H_4$, $R_2 = CH_3$.	*t*...	0,90	1,70 (*)	2,41	3,40	1,95 (*)	2,16	4,11
	r...	1,93	2,80 (*)	1,31	4,55	3,07 (*)	1,04	
	s...	3,07	3,90 (*)	0,21	5,70	4,15 (*)	—0,04	
(XIX) $R_1 = p\text{-}NO_2C_6H_4$, $R_2 = CH_3$		5,40	6,18 (*)	—1,36	6,82	5,62 (*)	—0,80	4,82
(XX) $R_1 = CH_3$, $R_2 = p\text{-}NO_2C_6H_4$		1,95	0,57 (*)	1,52	1,50	1,40 (*)	0,69	2,09
(XXI) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_6H_5$		–	–	–	–	–	–	4,26

(*) Ces valeurs sont obtenues en prenant comme référence le moment expérimental du composé (XVI), 3,12 pour les composés *trans*, du composé (XXI), 4,26 pour le composé *cis*.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) J. Hamelin, D. Vandeven et R. Carrie, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3102.
(2) J. Hamelin et R. Carrie, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1332.
(3) A. Robert, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1439.
(4) M. Bargain, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 130; 255, 1962, p. 1948; 256, 1963, p. 1990.
(5) P. Rivet-Le Guellec, D. Vandeven et R. Carrie, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2124.
(6) H. Le Moal, R. Carrie, A. Foucaud, M. Bargain et C. Sevellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1966, p. 1033.
(7) P. Rivet-Le Guellec et M. Sanquer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 743.
(8) J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
(9) C. T. Zahn, *Physika Z.*, 33, 1932, p. 730.
(10) C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and structure*, Mc Graw-Hill Book Company, London, 1955.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Équipe associée au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc,
Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Point triple dans les diagrammes de phases* P-T *de deux alliages à base de fer et de rhodium.* Note (*) de M. **Jean-Michel Léger**, Mlle **Christiane Susse** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. René Lucas.

On a étudié jusqu'à 60 kbars, deux alliages de composition $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$ et $Fe_{0,50}Rh_{0,46}Ir_{0,04}$. Dans le domaine de pression exploré il n'y a pas de point triple dans le diagramme de phases du premier alliage; par contre pour le second, on a mis en évidence un point triple où une transformation de phases du deuxième ordre rencontre une transformation du premier ordre.

Dans les conditions normales les alliages à base de fer et de rhodium, dont la composition est voisine de $Fe_{0,45}Rh_{0,55}$ se présentent sous forme d'un mélange d'une phase cubique centrée (α) et d'une phase cubique à faces centrées (γ), cette dernière étant une phase haute température conservée à l'état métastable au cours de la fabrication [(1), (2)]. A pression ordinaire, lorsqu'on élève la température, la phase α passe successivement de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique et enfin à l'état paramagnétique, la phase γ restant paramagnétique. Le premier des changements de phase ci-dessus $\alpha_{AF} - \alpha_F$ s'accompagne d'une brusque augmentation du paramètre cristallin (3); elle est donc du premier ordre ($\Delta V \neq 0$). La seconde transformation $\alpha_F - \alpha_P$ est du deuxième ordre ($\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$) et correspond à un point de Curie.

Sous pression, des mesures effectuées en milieu compresseur fluide jusqu'à 25 kbars, ont montré que la température de la transformation $\alpha_{AF} - \alpha_F$ augmente rapidement tandis que celle de la transformation $\alpha_{AF} - \alpha_P$ diminue légèrement [(4) à (7)]. On peut alors formuler comme l'a fait Ponyatovskii, plusieurs hypothèses concernant l'évolution de ces transformations à pression plus élevée : il semble tout d'abord impossible qu'il existe un point critique entre les différentes phases α car leurs structures magnétiques sont différentes. Par conséquent, étant donné les pentes à l'origine des transformations $\alpha_{AF} - \alpha_F$ et $\alpha_F - \alpha_P$ on peut prévoir l'existence d'un point triple, $\alpha_{AF} - \alpha_F - \alpha_P$ au-delà duquel on passerait directement de la phase antiferromagnétique à la phase paramagnétique; or une telle transformation qui correspond à un point de Néel, est en général du deuxième ordre. Si elle est ici effectivement du second ordre, cela signifie qu'au point triple les variations brusques de volume et d'entropie de la transformation $\alpha_{AF} - \alpha_F$ s'annulent. Dans le cas contraire on a affaire à un exemple de point de Néel du premier ordre. Le présent travail a été entrepris dans le but d'apporter une réponse aux questions posées par les considérations ci-dessus.

L'étude expérimentale des changements de phase a été effectuée dans un appareil à pistons profilés permettant d'atteindre une pression maxi-

male d'environ 60 kbars. Deux méthodes différentes ont été utilisées pour étudier les transitions : le première déjà décrite [8], consiste à repérer les variations de la perméabilité magnétique de l'échantillon placé sous pression; la seconde [9] est basée sur l'analyse thermique différentielle. Dans les deux cas la température est mesurée par des thermocouples en chromel alumel; dans la présentation des résultats l'effet de la pression sur leurs forces électromotrices a été négligé.

Pour l'alliage $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$ toutes les mesures ont été effectuées en repérant, en fonction de la température, les variations de la perméa-

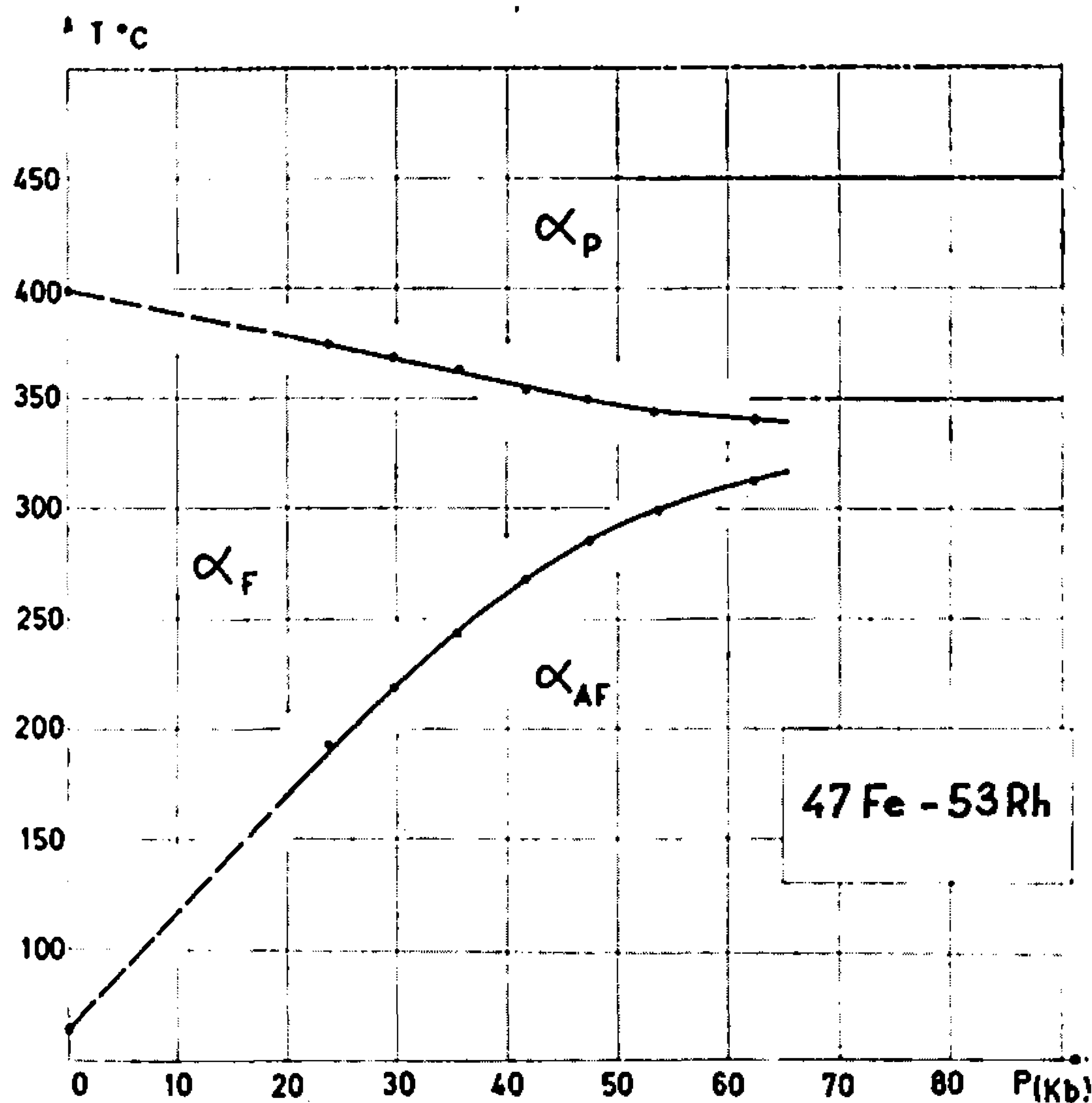


Fig. 1.

bilité magnétique. A pression ordinaire nous avons observé que la transformation $\alpha_F - \alpha_P$ ne présente pas d'hystérésis mais que la transformation $\alpha_{AF} - \alpha_F$ en présente une de 15°C correspondant au mode de fabrication de l'alliage qui a été trempé à l'air. Les résultats indiqués sur la figure 1 ne comportent que la valeur moyenne des températures des transitions. A basse pression nous avons trouvé $(\partial\theta/\partial P)_{\alpha_{AF}-\alpha_F} = +5,34 \pm 0,2$°C/kbar résultat en bon accord avec celui obtenu par Bloch [4] sur le même alliage en milieu compresseur fluide $(\partial\theta/\partial P)_{\alpha_{AF}-\alpha_F} = +5,1$°C/kbar; pour le point de Curie nous avons déterminé $(\partial\theta/\partial P)_{\alpha_F-\alpha_P} = -1,04 \pm 0,05$°C/kbar.

On peut constater sur la figure 1 que les frontières de phases ne sont pas linéaires et donc que leur extrapolation à partir de données obtenues à plus basse pression conduirait à des résultats erronés. En particulier le point triple qu'on aurait pu situer, par ce procédé, au voisinage de

50 kbars, se situe probablement au-delà de 80 kbars, pression que notre appareil ne permettait pas d'atteindre. Voulant examiner plus en détails ce qui se passe au voisinage du point de rencontre des transitions, nous avons alors entrepris l'étude de l'alliage suivant : $Fe_{0,50}Rh_{0,46}Ir_{0,04}$, on pouvait en effet penser que dans cet alliage, dont le domaine de stabilité de la phase ferromagnétique est réduit ([10]), le point triple serait déplacé vers des pressions plus basses.

L'alliage $Fe_{0,50}Rh_{0,46}Ir_{0,04}$ a été étudié par les deux méthodes citées plus haut. La méthode par repérage de la perméabilité magnétique

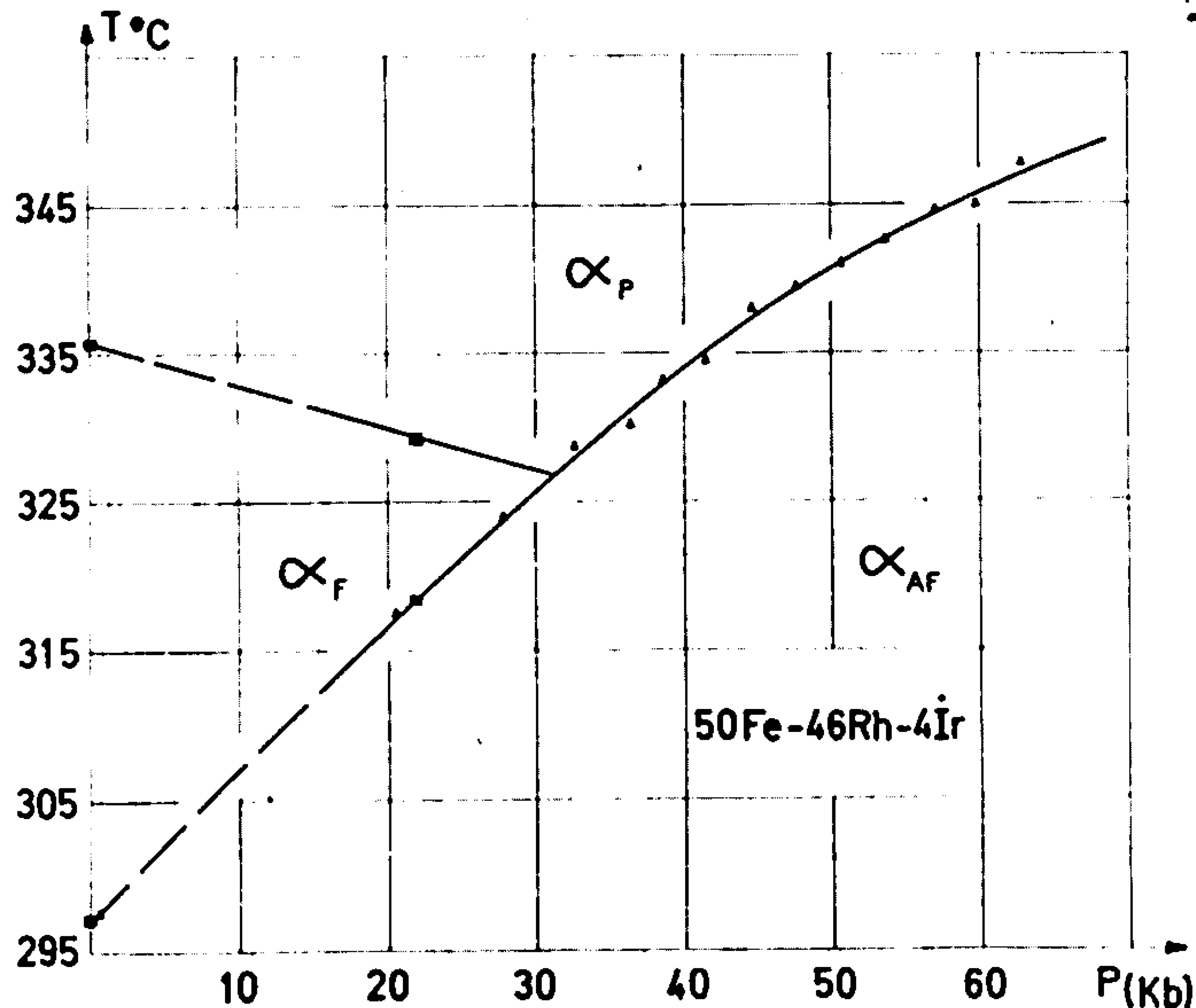


Fig. 2.

▲ Analyse ther. diff.; ■ perméabilité magn.

nous a permis de définir les frontières $\alpha_{AF} - \alpha_F$ et $\alpha_F - \alpha_P$; cependant nous n'avons pas pu, de cette façon, localiser exactement le point triple car la rencontre et l'étalement des deux transitions provoquaient l'annulation du signal recueilli. La méthode par analyse thermique différentielle, inutilisable, comme il fallait s'y attendre pour le repérage des points de Curie, a permis par contre de déterminer les frontières $\alpha_{AF} - \alpha_F$ et $\alpha_{AF} - \alpha_P$. Ceci indique que la transition $\alpha_{AF} - \alpha_P$, point de Néel, est certainement du premier ordre.

L'absence de point singulier sur la courbe $\alpha_{AF} - \alpha_F$ ou $\alpha_{AF} - \alpha_P$ (*fig.* 2) montre que les relations de la thermodynamique $\sum \Delta V = 0$ et $\sum \Delta S = 0$, sont bien vérifiées au point triple. Les résultats permettent de situer ce point triple à une pression de $31,3 \pm 1,5$ kbars et une température

de 326,7 ± 3°C. En ce point coexistent trois phases de même structure spatiale, mais de structures magnétiques différentes.

Si maintenant on compare les diagrammes de phase des deux alliages, on remarque, avant le point triple, une similitude évidente des frontières de phases, dont les pentes sont alors voisines. Ceci conduit à penser que dans le cas de l'alliage $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$, il existe aussi un point triple; cependant seules des mesures à des pressions plus élevées permettraient de vérifier cette hypothèse.

La Société « International Nickel » a bien voulu entreprendre la fabrication des deux alliages étudiés.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) E. M. Hofer et P. Cucka, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, n° 9, 1966, p. 1552.
(2) F. de Bergevin et L. Muldawer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1247.
(3) L. Zsoldos, *Phys. Stat. Sol.*, 20, 1967, p. K 25.
(4) A. I. Zakharov, A. M. Kadomtsèva, R. Z. Levitin et E. G. Ponyatovskii *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 19, 1964, p. 1348.
(5) D. Bloch, *Ann. Phys.*, 14, n° 1, 1966, p. 93.
(6) E. G. Ponyatovskii, A. R. Kutsar et G. T. Dubovka, *Sov. Phys. Cristallography*, 12, n° 1, 1967, p. 63.
(7) R. C. Wayne, Communication privée.
(8) J. M. Léger, C. Susse et B. Vodar, *Sol. St. Comm.*, 5, n° 9, 1967, p. 755.
(9) C. Susse, R. Epain et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.
(10) J. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 3, 1966, p. 1257.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., 1, Place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Émission thermoélectronique du platine sous ultravide et en présence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Albert Cassuto**, **Jean Fusy** et **André Pentenero**, présentée par M. Maurice Letort.

Le potentiel de sortie d'un fil de platine de très haute pureté (99,999 %) a été déterminé sous une pression résiduelle de gaz inférieure à 1.10⁻⁹ torr. Il a été trouvé égal à 5,55 V après stabilisation par chauffage à 1600°K pendant 150 h.

Les variations d'émission électronique au cours du chauffage sont interprétées par une recristallisation du fil conduisant à une structure superficielle voisine de celle des plans (111).

L'influence de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur le potentiel de sortie est négligeable de même que celle de l'oxygène qui est presque totalement désorbé à partir de 1400°K.

Les constantes thermoélectroniques du platine ont été déterminées par de nombreux auteurs avant 1940. Les résultats présentent une très grande dispersion [1] puisque les valeurs du potentiel de sortie sont comprises entre 3,87 et 6,71 V et celles de la constante de Richardson s'étalent entre $1{,}36.10^{-2}$ et $1{,}45.10^{7}$ A/cm²/°K². Dubridge [2] puis Whitney [3], entre autres, ont mis en évidence l'importance du traitement thermique sur la stabilisation de ces constantes sans expliquer son rôle. Opérant d'abord avec du platine de pureté insuffisante (99,99 %) nous avions obtenu des résultats extrêmement dispersés.

Nous avons pu reprendre cette étude avec un fil de platine de très haute pureté (provenance Leico, 99,999 %, diamètre : $2{,}54.10^{-1}$ mm) disponible depuis peu, dans un appareil à ultravide (pression résiduelle totale inférieure à 10^{-9} torr) précédemment décrit [4], dont la seule modification a été l'adjonction d'un spectromètre de masse (« A. E. I. », type MS 10). L'émission électronique de la partie centrale du fil (à température constante) mesurée au moyen d'un amplificateur « Keithley » type 610 B, obéit à la loi de Richardson-Dushman :

$$I_0 = SAT^2(1-r)\exp\left(-\frac{e\Phi}{kT}\right)$$

(S, surface émissive; A, constante de Richardson; r, facteur de réflexion; T, température absolue; e, charge de l'électron; k, constante de Boltzman; Φ, potentiel de sortie).

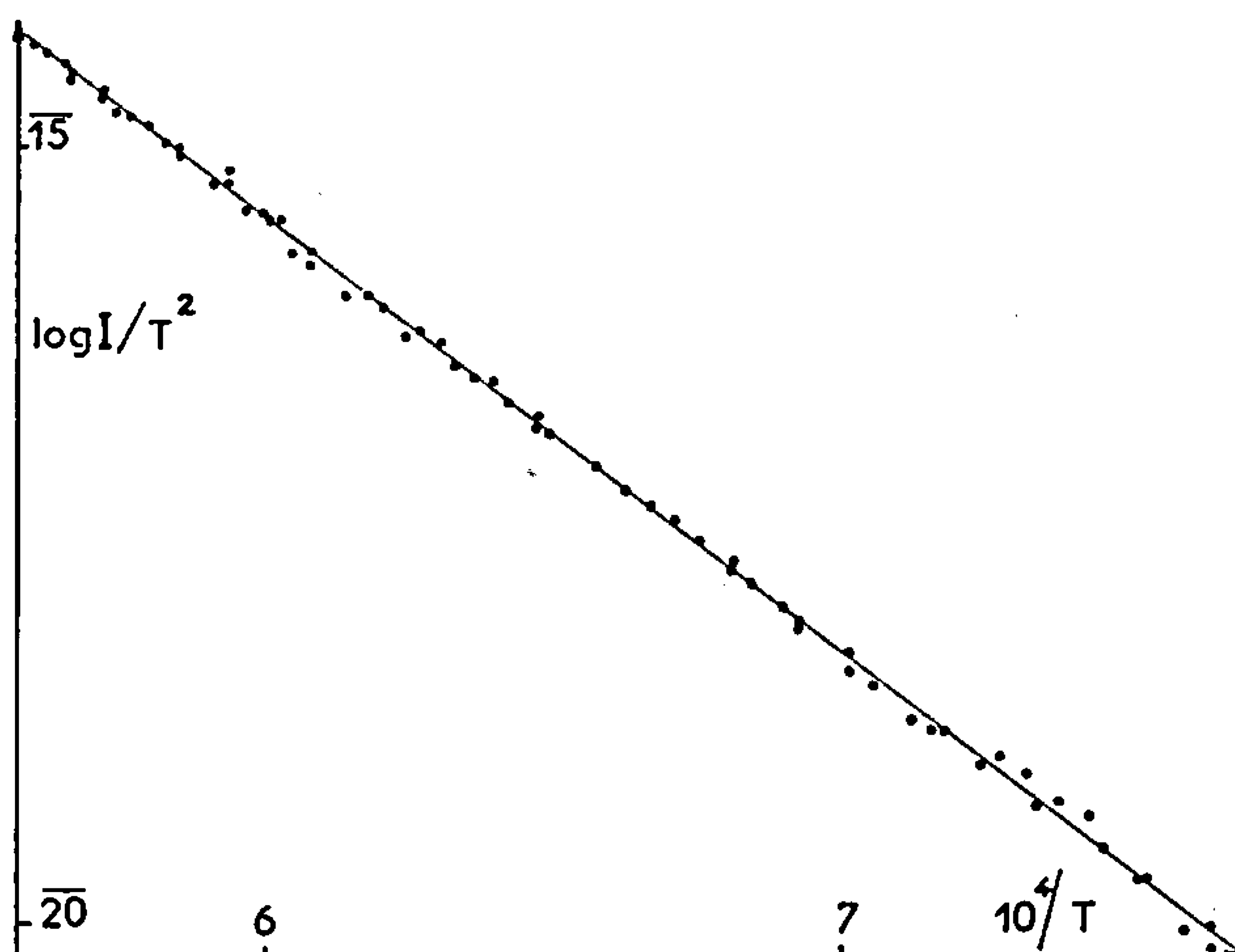
Comme les précédents auteurs nous avons constaté une diminution très importante (dans un rapport 1000) de l'émission électronique du fil à température constante (1400°K) pendant les premières 24 h de chauffage suivie d'une lente évolution et d'une stabilisation après 100 h environ. Par ailleurs, un effet Schottky anormal qui existe au début des mesures (multiplication des courants par un facteur 3 vers 1300°K lorsque la tension anodique passe de 30 à 100 V) est progressivement remplacé par un effet Schottky compatible avec les valeurs du champ superficiel.

Par contre, nous n'avons pu mettre en évidence à aucun moment une émission ionique, contrairement aux résultats préliminaires obtenus avec des fils de pureté inférieure. En outre, l'influence de la pression partielle des gaz résiduels (CO, H_2) sur l'émission électronique est négligeable et ceci jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-7} torr obtenues dans l'installation par le dégazage des jauges à ionisation.

Les résultats définitifs présentés sur la figure conduisent aux valeurs suivantes :

$$\varphi = 5{,}55 \text{ V} \pm 0{,}1,$$
$$A = \text{environ } 100 \text{ A/cm}^2/^{\circ}\text{K}^2.$$

Ils sont compatibles avec les valeurs obtenues par Whitney, c'est-à-dire $\Phi = 5{,}32$ V et $A = 32$ A/cm²/°K².



L'examen microscopique et aux rayons X de fils chauffés pendant des temps variables nous a permis d'interpréter les résultats incohérents obtenus pendant le traitement préliminaire :

— Au cours du chauffage les aspérités superficielles responsables de la valeur du champ électrique superficiel et donc de l'effet Schottky anormal disparaissent.

— Le filament initialement polycristallin s'oriente globalement d'une manière telle que les plans (111) de densité maximale deviennent parallèles à l'axe du fil à l'intérieur du fil [5]. Une étude récente par diffraction des électrons lents [6] a montré que les plans (100), (110) et (111) se transformaient aussi progressivement en surface et ceci d'une manière irréversible en plans à structure hexagonale désordonnée voisine de (111) présentant une contraction de 10 % par rapport à leur espacement normal. Il est donc permis de penser que le chauffage conduit à une structure

superficielle voisine de la structure de volume et donc à un « pseudo-monocristal » de surface équivalent à un plan (111) légèrement comprimé.

Les résultats permettent de comprendre à la fois l'augmentation du potentiel de sortie et la diminution du terme préexponentiel apparent au cours du chauffage. La transformation de la surface en plans (111) comprimés, de densité maximale, est compatible avec une augmentation du travail d'extraction des électrons. De plus, la disparition des aspérités superficielles diminue le champ électrique efficace et donc la valeur du terme préexponentiel.

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'émission électronique du platine a été étudiée par Dyubua et Popov (7) en 1962 qui ont noté des variations importantes (augmentation ou diminution) atteignant un facteur 100 à 1500°K. A basse température (1410°K) nous n'avons observé qu'un faible changement du courant électronique (10 %) environ pour des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-6} torr. A plus haute température nous n'avons noté aucun changement.

A la suite de ces résultats nous avons procédé à quelques expériences de désorption éclair dans le même appareil. La quantité d'oxygène désorbée au-dessus de 1400°K ne représente que 5 % de celle désorbée à partir de la température ordinaire, ce qui explique l'absence de variations d'émissions. Un résultat analogue avait déjà été observé par Lintz (8). La différence entre les résultats de Dyubua et Popov (7) et les nôtres n'est interprétable que par un taux d'impuretés superficielles adsorbant l'oxygène, beaucoup plus important dans leur cas, hypothèse que nous avons pu vérifier en utilisant des filaments de moins grande pureté.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) F. S. Fomenko, *Handbook of thermoionic properties Plenum Press Data Division*, New York, 1966.
(2) L. A. DuBridge, *Phys. Rev.*, 31, 1928, p. 236.
(3) L. V. Whitney, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 1154.
(4) A. Cassuto, A. Pentenero et P. Le Goff, *J. Chim. Phys.*, 10, 1965, p. 1113.
(5) Les analyses de structure ont été faites au Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques du C. N. R. S.
(6) M. B. Lyon et G. A. Somorjai, *J. Chim. Phys.*, 46, 1967, p. 2539.
(7) B. Ch. Dyubua et B. N. Popov, *Radiotech. i Elektron.*, 7, 1962, p. 1454.
(8) H. G. Lintz, A. Pentenero et P. Le Goff, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 933.

(A. C. et J. F. : *Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., Villers-les-Nancy, Meurthe-et-Moselle;*
A. P. : *École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Université de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'évolution des produits de la combustion des mélanges d'éther et d'air en relation avec la variation des flammes obtenues et les domaines d'inflammabilité qu'elles décrivent.* Note (*) de MM. **Christian Vovelle, Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse par spectrographie infrarouge des produits de la combustion des mélanges d'éther et d'air permet d'établir que chaque lobe du domaine complexe d'inflammabilité est caractérisé par une évolution propre de certains produits. Plus particulièrement, le deuxième lobe (ou deuxième domaine) voit les produits de la flamme froide se substituer aux produits de la flamme normale justifiant ainsi le caractère de transition que nous lui avons attribué.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] l'influence du di-tertio-butyl-peroxyde sur le domaine d'inflammabilité des mélanges d'éther et d'air obtenu par inflammation électrique dans un tube fermé. Les conclusions que nous en avons déduites, et qui concernent principalement l'apparition de flammes froides à des concentrations identiques à celles du second domaine de flammes normales mais à des pressions inférieures, s'appuient à la fois sur leur observation visuelle ainsi que sur l'évolution de la concentration des principaux produits de combustion à l'intérieur de ces domaines.

Nous avons dosé ces produits par spectrographie infrarouge pour diverses compositions des mélanges et quatre pressions initiales : 150, 200, 250 et 350 mm de mercure. Les trois premières correspondent aux flammes normales et froides, la dernière aux flammes de deuxième stade.

Si nous considérons globalement les quatre types de flammes les produits formés sont : l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, l'eau, trois hydrocarbures (le méthane, l'éthylène, l'acétylène), l'aldéhyde acétique, l'alcool méthylique et lorsque la combustion est incomplète : l'éther non brûlé.

Nous avons porté la pression partielle de chacun de ces composés rapportée à une pression initiale d'éther de 25 mm, en fonction de la composition du mélange (*fig.* 1 à 4).

Le premier domaine est caractérisé par la production d'anhydride carbonique qui passe par un maximum au voisinage du mélange stœchiométrique puis décroît; lorsque le mélange s'enrichit en combustible l'oxyde de carbone et les trois hydrocarbures apparaissent en quantités croissantes (*fig.* 1, 2 et 3).

Le second domaine se différencie du précédent par l'apparition dans les produits de combustion d'une fraction d'éther non brûlé qui croît lorsque le mélange s'enrichit. Concurremment l'acétaldéhyde qui est absent des produits des flammes du premier domaine apparaît et sa

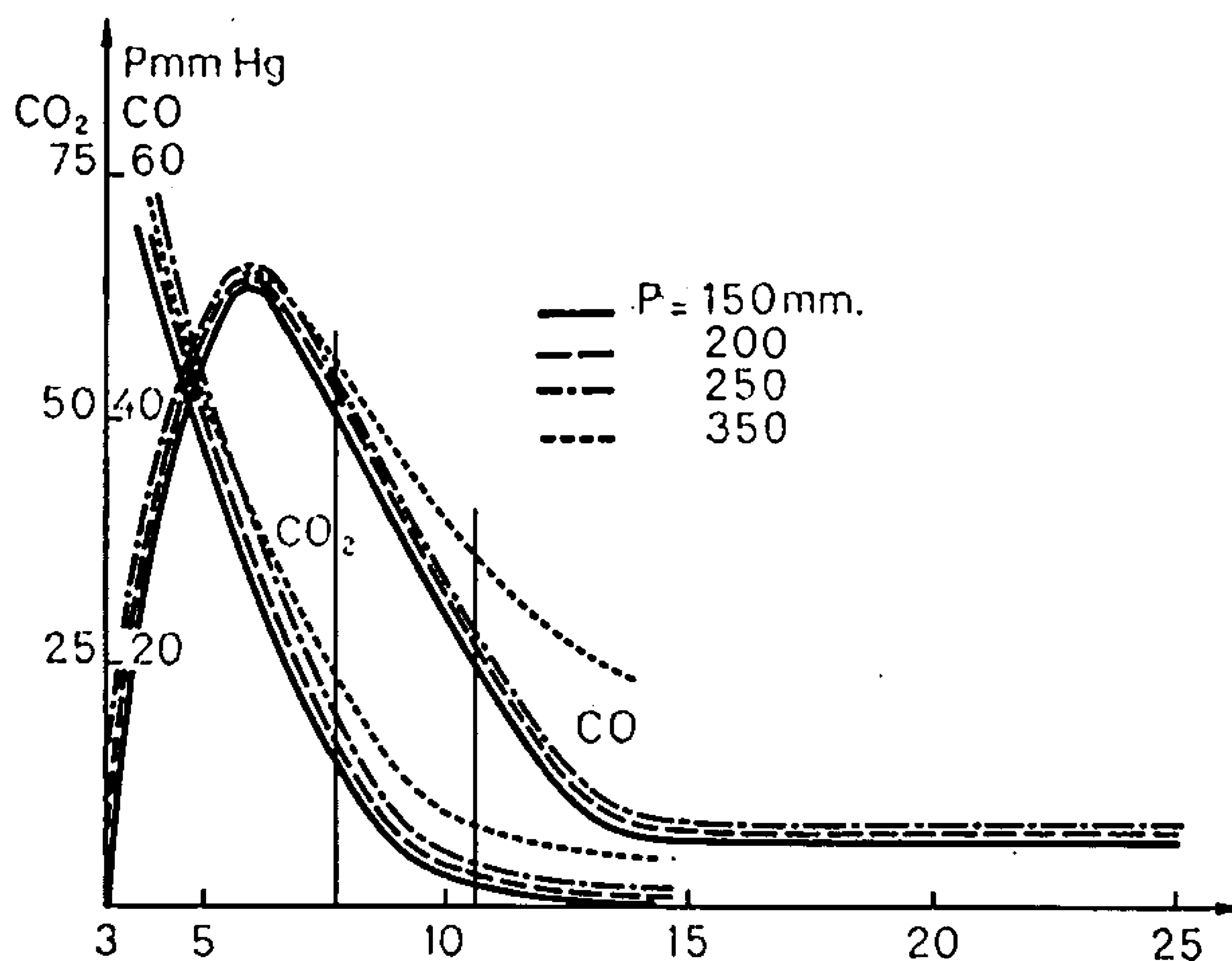


Fig. 1.

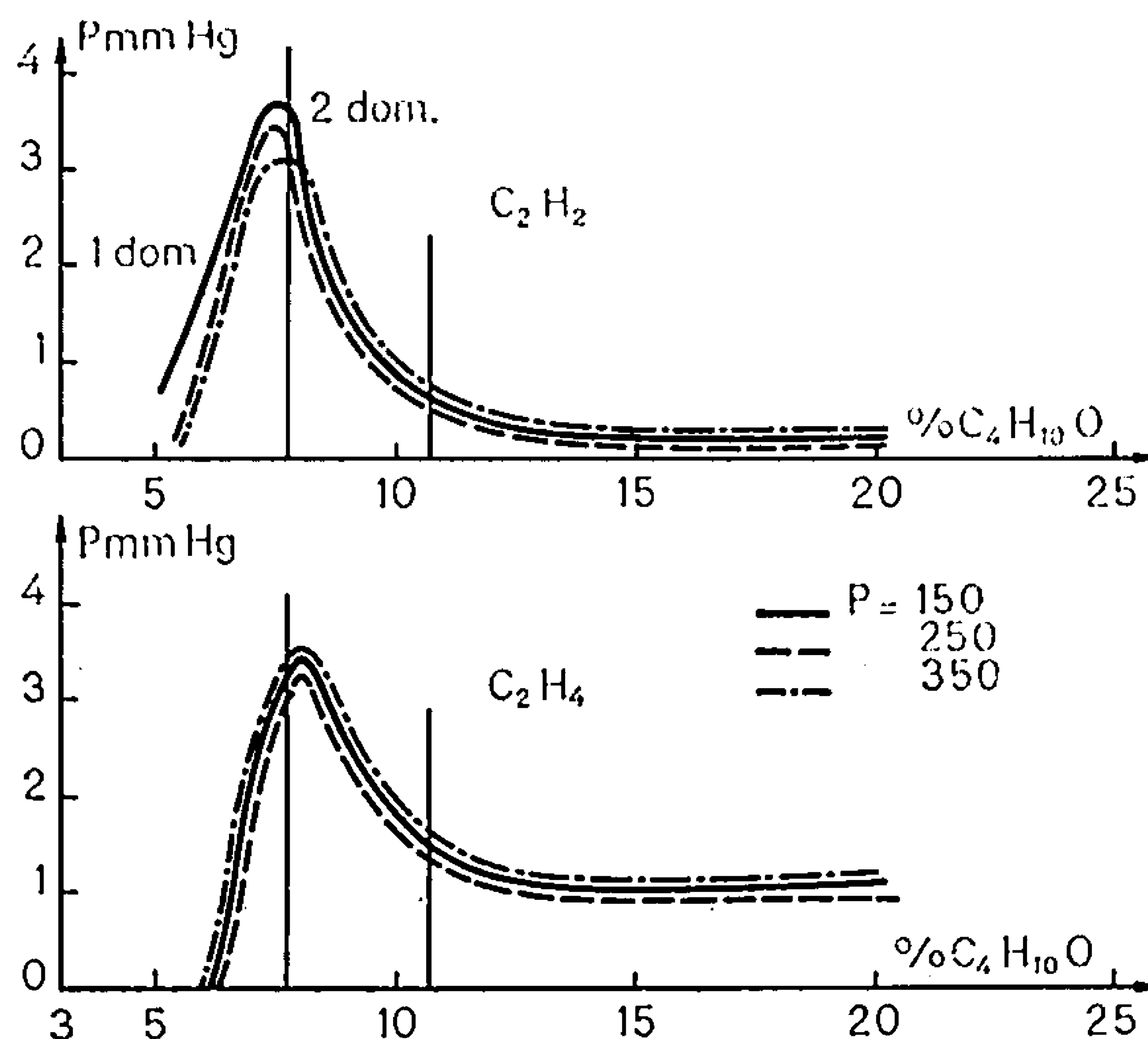


Fig. 2.

pression partielle suit une variation parallèle à celle de l'éther non brûlé (*fig.* 4). Par contre, l'oxyde de carbone et les trois hydrocarbures sont présents en quantité décroissante quand on passe de la limite inférieure à la limite supérieure de ce domaine.

Ainsi, l'encoche décrite dans la Note précédente, et qui sépare ces deux domaines, est caractérisée, d'une part par un maximum de concen-

tration des hydrocarbures et, d'autre part, par l'apparition d'éther non brûlé et d'acétaldéhyde.

Enfin les flammes froides se caractérisent par une forte proportion d'éther non brûlé puisque les 2/5 seulement du combustible initial parti-

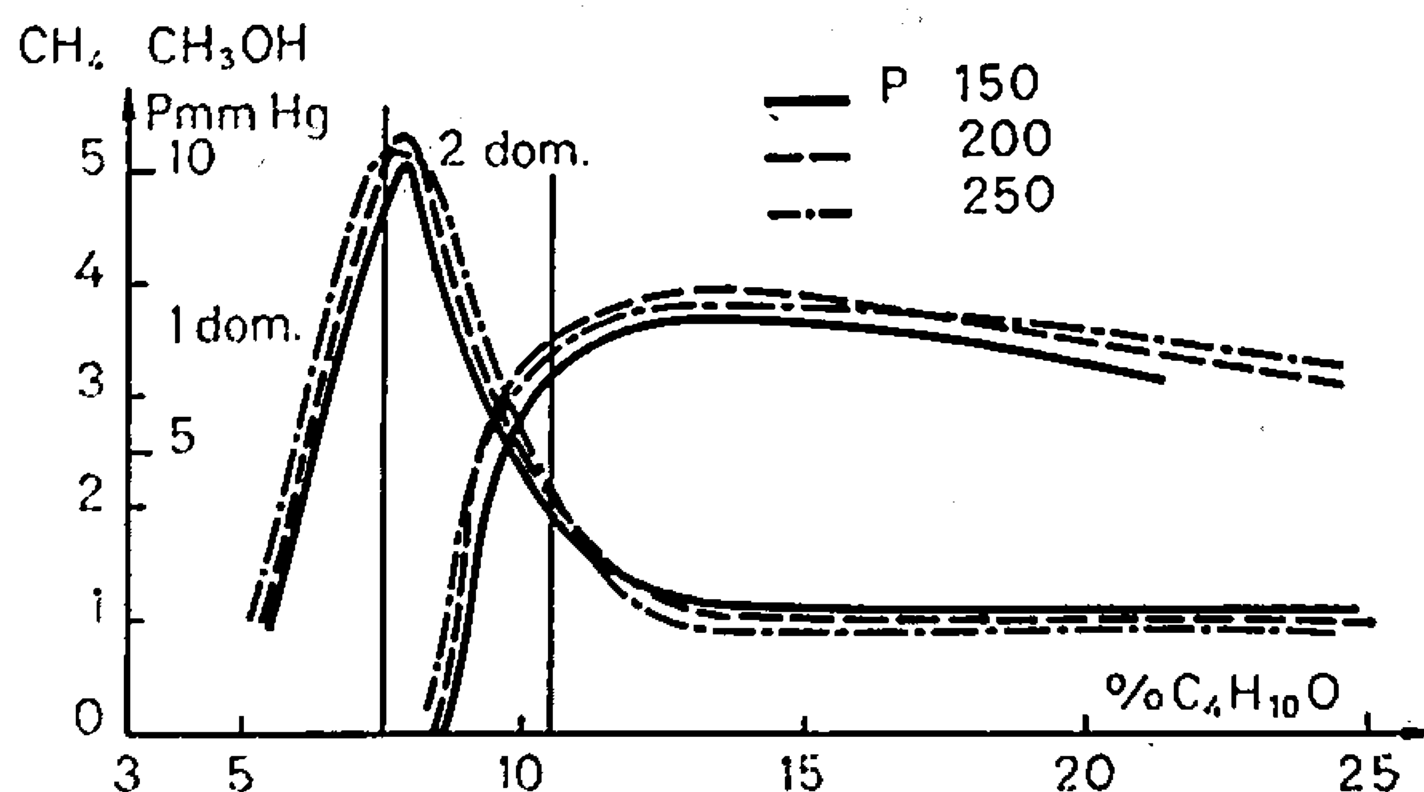


Fig. 3.

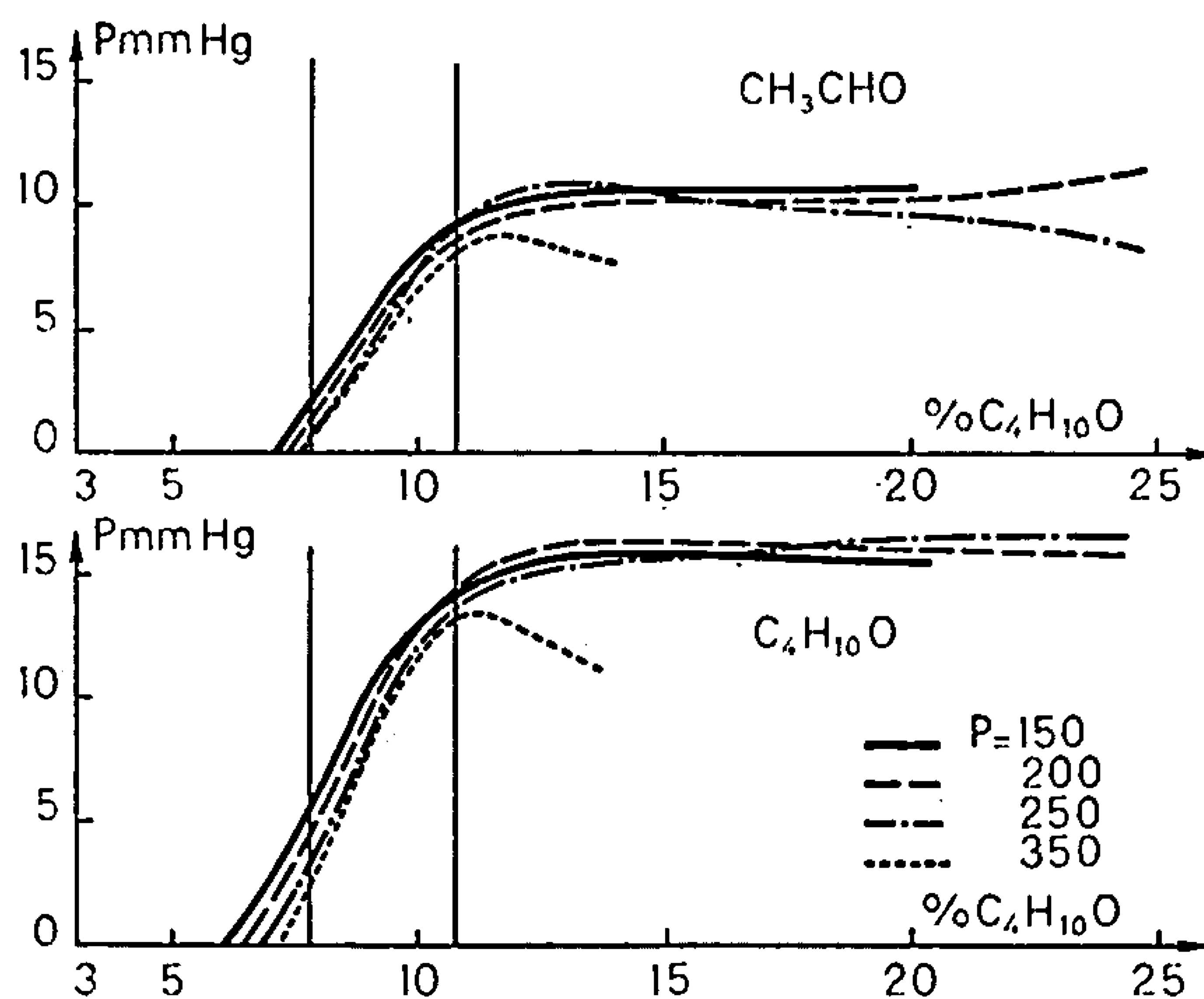


Fig. 4.

cipent à la combustion et produisent principalement de l'acétaldéhyde et du méthanol (*fig.* 3 et 4) tandis que les composés formés par les flammes normales n'apparaissent qu'en faibles concentrations.

On remarque enfin que les flammes de deuxième stade se distinguent des flammes froides par une diminution de l'éther non brûlé et de l'acétaldéhyde produit.

Il résulte donc de l'ensemble des variations décrites et mises en évidence expérimentalement, que parallèlement aux critères habituels des domaines d'inflammabilité (type de flammes, nombre de lobes) ceux-ci s'individualisent également par une variation spécifique de la concentration de

certains produits de la réaction. En particulier, le second domaine, que nous avons défini comme un domaine de transition entre les flammes normales et les flammes froides, se caractérise par une substitution progressive des produits formés par les flammes normales du premier domaine (CO, CO_2, hydrocarbures) par ceux résultant de la propagation des flammes froides (éther non brûlé, acétaldéhyde, méthanol).

Ces trois domaines sont par conséquent distincts non seulement par les lobes des domaines qui les différencient mais aussi par les produits formés au cours de la propagation des flammes qu'ils renferment. Ces variations spécifiques permettent d'envisager l'étude de l'influence d'additifs sélectifs sur les propriétés des flammes froides ou des flammes normales.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) C. Vovelle, R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2003.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur une méthode d'affinage par fusion de zone des sels minéraux.* Note (*) de MM. **Michel Bizouard**, **Robert Michel** et **Jean-Paul Coste**, transmise par M. Pierre Rouard.

On décrit une technique de purification par fusion de zone verticale des sels minéraux tels que les nitrates alcalins. Le chauffage du sel est effectué par des courants induits haute fréquence. La méthode résout les problèmes que posent la dilatation du sel solide et l'augmentation de volume à la fusion; elle permet aussi une grande stabilité de fonctionnement même aux très faibles vitesses de translation de la zone. On donne les résultats obtenus sur le nitrate de sodium.

La méthode de purification par fusion de zone utilisée avec succès pour les métaux, les semi-conducteurs et les produits organiques a été aussi employée pour les hydrates de composés minéraux [le nitrate d'uranium hexahydraté par exemple (¹)] dont les points de fusion sont bas. Par contre, pour les substances dont le point de fusion est plus élevé, les essais d'affinage sont plus récents et plus délicats.

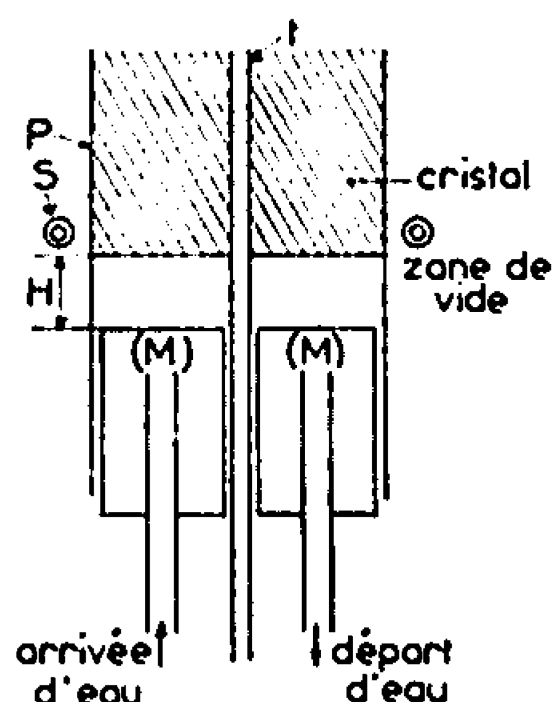


Fig. 1.

La méthode que nous avons mise au point pour la purification des sels minéraux tels que les nitrates alcalins utilise un tube vertical en pyrex ou en silice de 30 mm de diamètre dans lequel est préalablement fondu le sel afin qu'il forme un barreau compact de 30 cm de long environ.

Le chauffage est réalisé par un générateur haute fréquence (1 MHz) d'une puissance de 17 kW alimentant une spire inductrice de courants H. F. Ces derniers permettent de maintenir le sel en fusion, mais la très faible conductivité électrique du sel solide rend la formation de la première zone fondue absolument impossible par ce procédé. Il nous a donc fallu prévoir un moyen annexe de chauffage pour réaliser celle-ci.

D'autre part, la dilatation du sel solide due à l'accroissement de température et la variation de volume lors du changement d'état, solide → liquide, ne peuvent évidemment pas être compensées par la dilatation très faible du « pyrex » : la formation et la progression de la zone fondue s'accompagnent

nécessairement du bris du tube. Or pour que la méthode soit valable, il est indispensable que la zone fondue parcoure au moins une dizaine de fois le barreau de sel ([2]).

L'installation suivant l'axe du tube de « pyrex » P d'un tube métallique *t* parcouru par un courant d'eau à la température ordinaire a résolu le problème de la dilatation du sel solide : le barreau, refroidi à partir de l'intérieur, reste ainsi sur toute sa longueur à une température voisine de 20°C et ne se dilate plus, sauf au voisinage immédiat de la zone fondue.

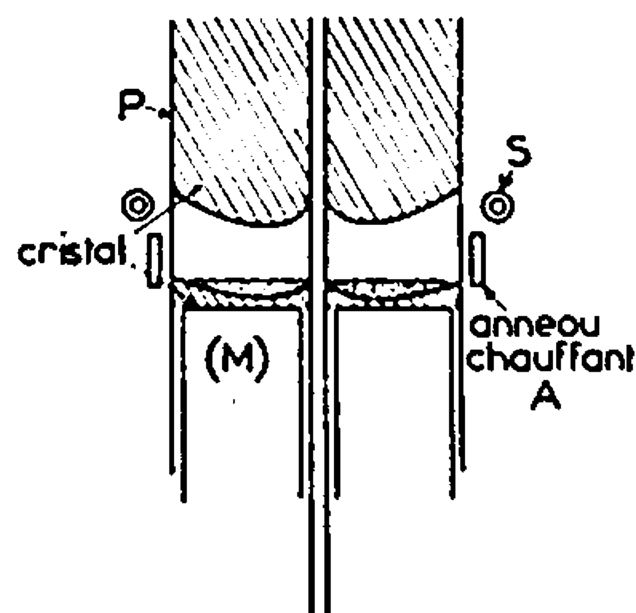


Fig. 2.

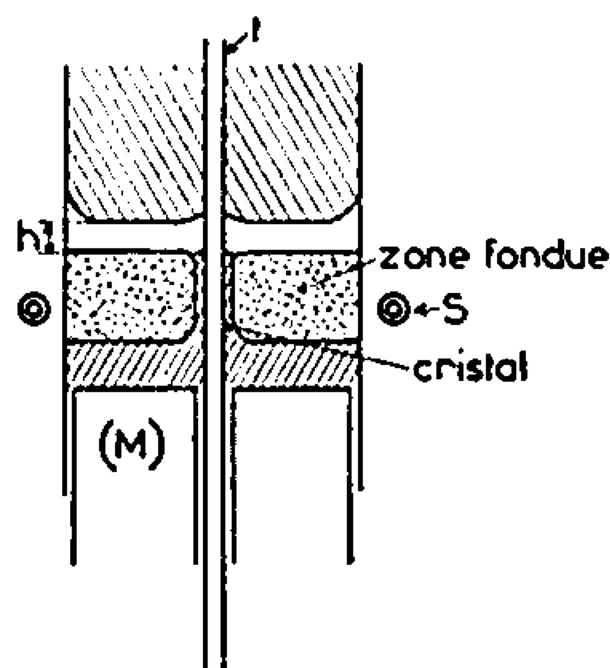


Fig. 3.

La légère dilatation au voisinage de la zone et la variation de volume due à la fusion du sel sont permises, par la création au départ et sous le barreau de sel d'une zone de « vide » de hauteur H (*fig.* 1). L'obtention de ce « vide » et la formation de la première zone fondue sont en fait deux problèmes intimement liés.

Les figures 1, 2 et 3 représentent un des dispositifs conçus au laboratoire. Un manchon M (*fig.* 1) refroidi par un courant d'eau coulisse à la fois dans le tube P et sur le tube *t*. Avant de faire fondre le sel on abaisse le manchon M d'une hauteur H (voisine de 1 cm) par rapport à l'extrémité inférieure du barreau de sel. Un anneau métallique A placé au niveau de cette partie « vide » est porté au rouge par la spire inductrice S : le sel fond et les premières gouttes de liquide, se solidifiant immédiatement en tombant sur M, forment un bouchon de sel de 1 à 2 mm d'épaisseur (*fig.* 2). Ainsi, la fusion se poursuivant, le sel ne pourra s'insinuer ni entre M et P, ni

entre M et *t*. Quand une zone liquide de largeur voulue *l* est constituée, on enlève l'anneau métallique A. La largeur de la zone de vide H doit être prévue pour absorber les variations de volume dont nous avons parlé et pour laisser subsister entre la partie fondue et le sel une zone de vide *h* de 1 à 3 mm de largeur (*fig.* 3). Cette zone *h* limite le flux de chaleur que la zone fondue fournit au cristal; elle permet ainsi de réduire la vitesse de fusion et de recristallisation jusqu'à une valeur proche de 5 mm/h.

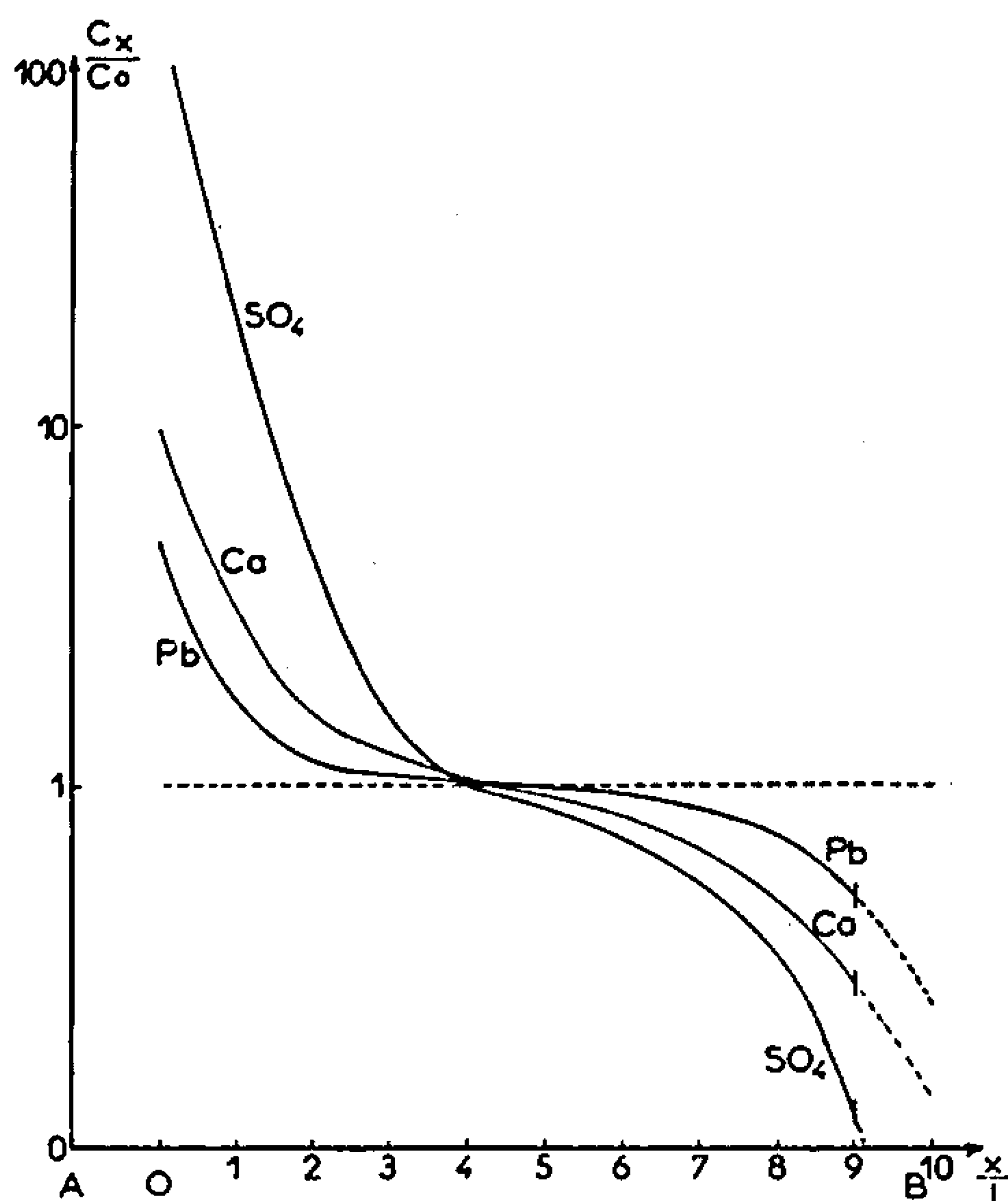


Fig. 4.

AO, première zone non purifiée;
OB, partie du barreau où les impuretés sont déplacées par cristallisation.

La disposition verticale du barreau de sel nous a permis, grâce à cette technique, d'obtenir un fonctionnement très stable pour des faibles vitesses de solidification, condition nécessaire à une bonne purification. Cette disposition permet, d'autre part, de réaliser une zone fondue étroite et régulière.

Pour effectuer le passage suivant, il suffit de recommencer l'opération de démarrage en abaissant de nouveau le manchon M de la hauteur H. Cette opération ne présente aucune difficulté, car le sel s'étant solidifié très rapidement lors du passage précédent sur le manchon M n'adhère pas à la partie supérieure de ce dernier.

Il est aisé de se rendre compte que le début du barreau ne peut être purifié par cristallisation en raison de la vitesse de solidification trop élevée sur M. De plus, à chaque passage, cette zone non purifiée, se mélange avec la partie suivante du barreau et la purification par une telle méthode

que nous qualifierons de perturbée par rapport à la méthode classique de Pfann, pourrait sembler illusoire. Dans une communication prochaine, nous montrerons qu'il n'en est rien et que les courbes théoriques de répartition des impuretés sont extrêmement voisines de celles de Pfann.

Nous nous contenterons ici d'illustrer la validité de notre méthode par les courbes expérimentales de répartition de deux impuretés cationiques (plomb et calcium) et d'une impureté anionique (SO_4) dans un barreau de nitrate de sodium raffiné par ce procédé (*fig.* 4).

La zone avait une largeur l de 2 à 2,5 cm. Les échantillons prélevés pour l'analyse ont été repérés par leur abscisse relative X/l. Nous avons pris comme origine des abscisses X le point O où commence effectivement la purification. Le rapport C_x/C_0 porté en ordonnée est le rapport de la concentration de l'impureté considérée après sept passages à la concentration initiale dans le produit de départ de pureté R. P.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) M. Lenzi, *Contribution à l'étude du procédé de la zone fondue verticale* (*Thèse de Doctorat de Sciences physiques*, 1963).

(2) W. G. Pfann, *Zone Melting*, John Wiley and Sons, 1959.

(*Laboratoire de Physique P.C.* 3,
Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus,
associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme,
Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Résistivité après austénitisation d'aciers au carbone hypoeutectoïdes.* Note (*) de M. **Aimé Langlet**, transmise par M. Louis Néel.

Il s'agit d'une étude comparée, portant sur quatre nuances d'aciers hypoeutectoïdes, de la résistivité électrique après une austénitisation plus ou moins complète et refroidissement rapide.

La « phase durcie » est nettement mise en évidence.

Ce travail a pour but de relier expérimentalement la résistivité électrique à l'évolution structurale d'aciers hypoeutectoïdes au carbone XC 10, XC 18, XC 38, XC 48 initialement à l'état normalisé. Nous avons limité nos essais aux modifications structurales obtenues par chauffage entre 600 et 880°C, températures qui recouvrent les domaines respectifs d'austénitisation. Ces chauffages ont une durée uniforme égale à 2 h, comptés à partir de l'introduction directe dans un bain de sels neutres portés à la température choisie. Ensuite, le métal subit un refroidissement rapide à l'eau, identique pour tous les échantillons.

Nous opérons sur des barreaux cylindriques rectifiés de 200 mm de long et de 15 mm de diamètre dont les résistances électriques à la température ordinaire sont mesurées, au pont double de Thomson, avec une précision relative meilleure que 2.10^{-3}.

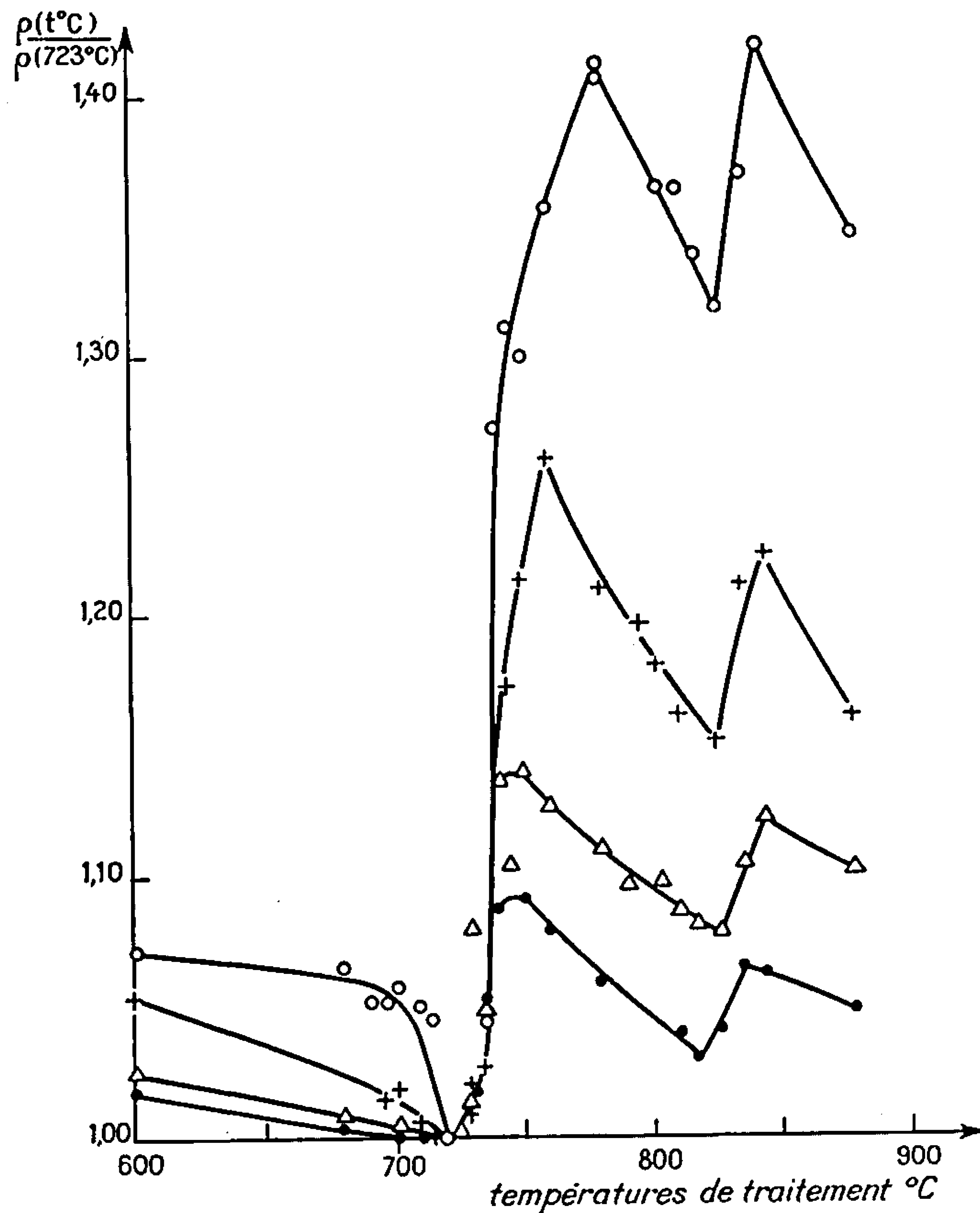
Les résultats sont exprimés par les courbes de la figure qui représentent l'évolution de la résistivité en fonction de la température de chauffage de durée constante pour les quatre nuances étudiées. En ordonnées, nous rapportons la résistivité à la valeur particulière de celle-ci, obtenue après le chauffage à 723°C pour chaque acier.

Le parallélisme et l'amplitude des variations relevées permettent quelques conclusions.

La première caractéristique est le minimum commun vers 723°C, qui est la température de début de la transformation : ferrite + cémentite → austénite. La proportionnalité entre les abaissements respectifs de la résistivité à partir de l'état normalisé et les teneurs en carbone, s'explique par la globularisation de la cémentite lamellaire. Pour l'acier XC 48, cette globularisation s'accélère brutalement à partir de 700°C.

L'élévation extrêmement rapide de la résistivité correspondant à 740°C doit avoir pour origine la « phase durcie » introduite par Sadovskii (1). Dans leur migration à courte distance, les atomes de carbone provenant de la décomposition de la cémentite, occupent des positions interstitielles dans la matrice ferritique. Le grand nombre de défauts introduits est la cause commune des accroissements de la résistivité et de la dureté.

Selon Bouchy ([2]) la phase durcie évolue avec la température et le temps par diminution de la densité des défauts et formation de parois de polygonisation. Nos courbes établies avec des durées de chauffage constantes, montrent bien un abaissement de la résistivité avec l'élévation de la température du traitement. Pour les nuances les plus riches en carbone,



Variation du rapport des résistivités, mesurées à la température ambiante, après traitements à t^o et 723°C.

○ XC 48; + XC 38; △ XC 18; ● XC 10.

cette transformation de la phase durcie doit commencer avant que le maximum de la résistivité soit atteint. Ceci se traduit graphiquement par une diminution de la pente ascendante entre 740 et 760°C pour l'acier XC 38, entre 740 et 780°C pour la nuance XC 48. En conséquence, les taux d'accroissement de la résistivité ne sont pas proportionnels aux teneurs en carbone.

Au-delà de 780°C plusieurs transformations se superposent durant les 2 h du chauffage. La phase durcie évolue juste après sa formation tandis que l'austénite croît et s'homogénéise par diffusion des atomes de carbone dans toute la masse métallique.

Nous notons avec intérêt que les températures liées aux valeurs extrémales de la résistivité sont indépendantes de la teneur en carbone; la teneur en carbone n'agit que sur leurs amplitudes.

(*) Séance du 25 septembre 1967.

(1) V. D. Sadovskii, *The Phys. of Met. Metall.*, 17, n° 8, 1963, p. 723.

(2) C. Bouchy, *Thèse*, Nantes, juin 1967.

(*Laboratoire de Physique du Métal,*
École Nationale Supérieure de Mécanique,
3, *rue du Maréchal-Joffre, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des propriétés diélectriques de copolymères polyesters insaturés styrolène. Influence de la réticulation.* Note (*) de MM. **Louis Lansac** et **Jean-Claude Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude porte sur une série de succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène. La permittivité diélectrique est déterminée en fonction du nombre de nœuds de réticulation, de la teneur en styrolène et de la fréquence. Les expériences mettent en évidence l'influence de l'état physique sur la permittivité et permettent de déceler pour les composés fortement réticulés, la présence de doubles liaisons résiduelles.

Les produits étudiés sont des succinofumarates de diéthylène-glycol, de masse moléculaire en nombre égale à 2 000 ± 100, copolymérisés avec du styrolène. La réticulation est réglée en faisant varier la proportion

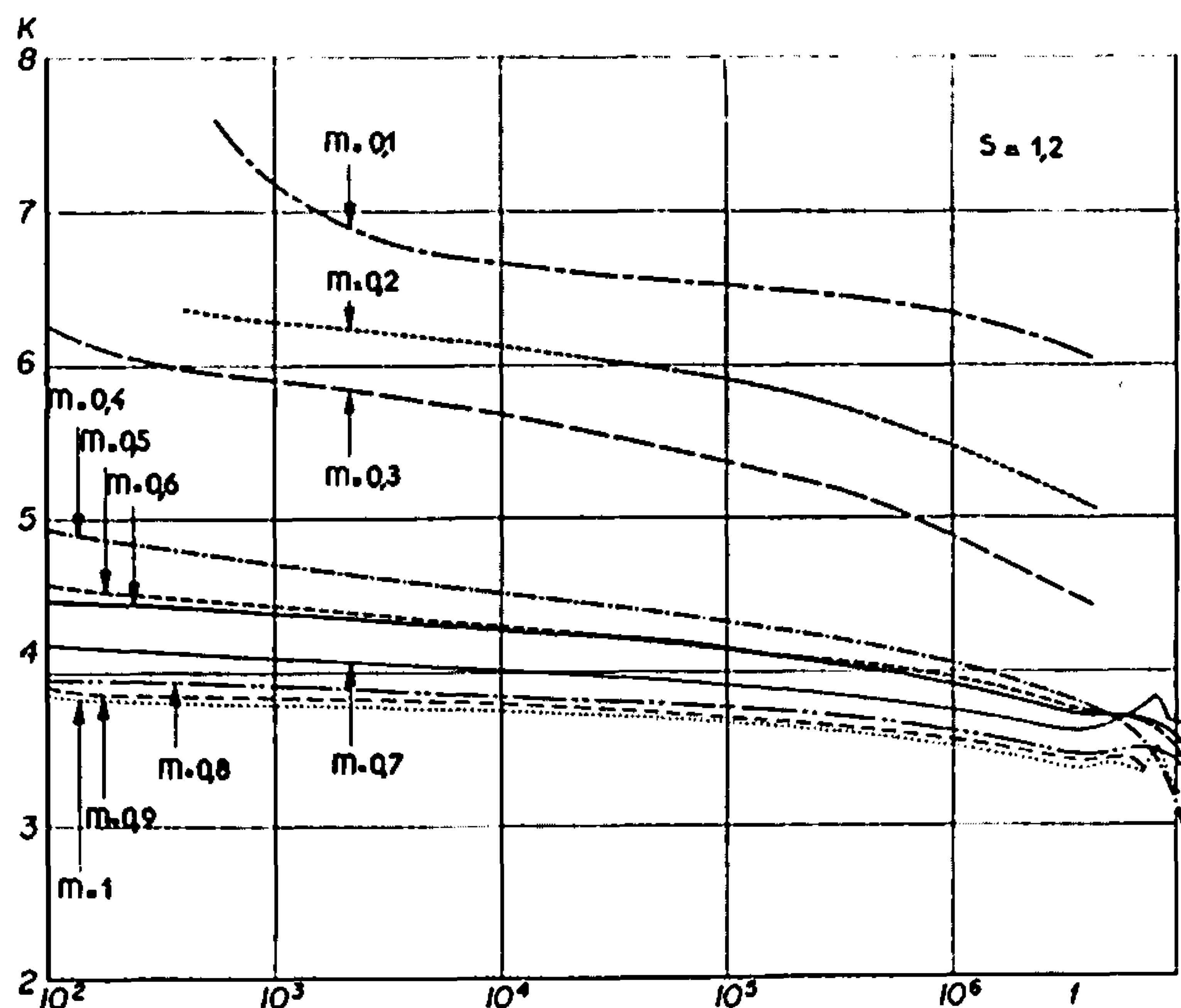


Fig. 1. — Permittivité en fonction de la fréquence pour diverses valeurs de *m*.

diacide saturé/diacide insaturé. Dans la suite de l'exposé, *m* et *s* représentent respectivement les proportions moléculaires de diacide insaturé et de styrolène par rapport à la quantité totale de diacide. (Pour simplifier *m* est appelé degré de réticulation.) Ces composés ont été décrits en détail par ailleurs (1).

Le pouvoir inducteur spécifique K ainsi que la tangente de l'angle de perte tg δ de chacun des copolymères sont déterminés à l'aide d'un condensateur plan circulaire. Les plaques de copolymères, qui jouent le rôle

d'isolant, sont placées entre les armatures du condensateur, un vernier permet de mesurer leur épaisseur au 1/100 de millimètre près. Les détails opératoires et la méthode de dépouillement appliquée ont été exposés dans une publication antérieure ([2]).

Les mesures sont effectuées à 21°C pour des fréquences comprises entre 10^2 et 10^7 Hz.

INFLUENCE DE *m*. — Les variations de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes valeurs du degré de réticulation *m* (*s* étant constant et égal à 1,2) sont illustrées par la figure 1.

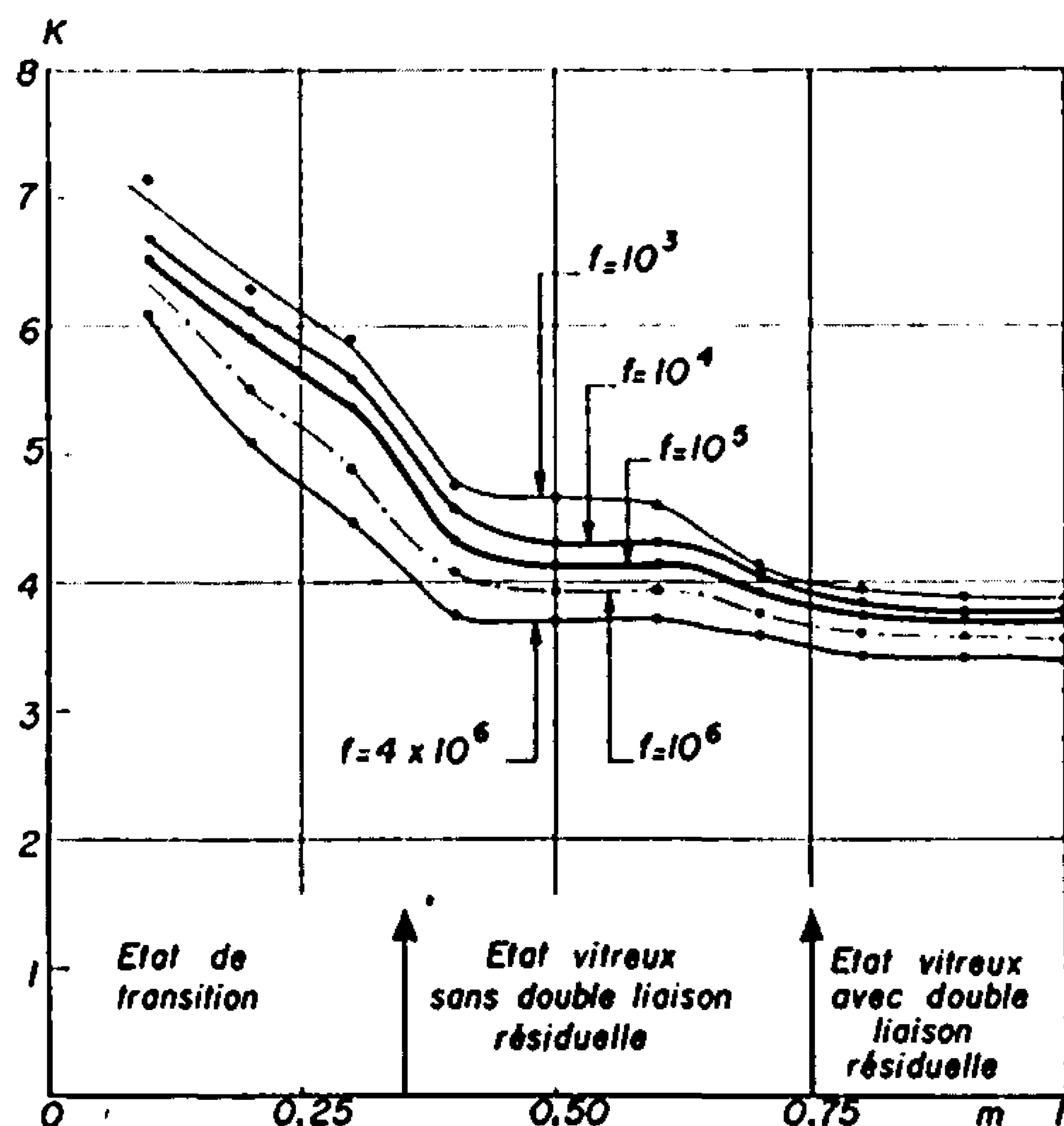


Fig. 2. — Permittivité en fonction de *m* pour diverses fréquences.

L'allure de ce réseau de courbes permet de classer le comportement diélectrique des copolymères en trois catégories; c'est ce qui apparaît sur la figure 2 représentant les variations de la permittivité relative à des fréquences données, en fonction du degré de réticulation *m*. On constate sur cette figure, quelle que soit la fréquence choisie, une décroissance rapide suivie de deux paliers.

Nous avons interprété ces phénomènes en les comparant à des résultats obtenus par d'autres méthodes [([1]), ([3])]. En effet, les expériences de fluage en traction, de biréfringence mécanique, de dilatométrie et de dureté nous ont montré que ces mêmes polymères sont vitreux pour $m > 0{,}4$ et se trouvent dans la zone de transition pour $m < 0{,}4$. D'autre part, l'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis de déceler la présence de doubles liaisons fumariques résiduelles pour $m > 0{,}75$: ainsi pour $m = 0{,}8$, 0,9 et 1, le taux d'insaturation est respectivement égal à 8, 10 et 12 %.

On peut donc conclure que :

La chute de la permittivité k pour les degrés de réticulation compris entre 0,1 et 0,3 correspond aux copolymères se trouvant dans la zone de transition. Comme pour les propriétés rhéologiques précédemment étudiées ([1]), k diminue rapidement lorsque m augmente.

Le premier palier, observé pour les degrés de réticulation compris entre 0,4 et 0,2, correspond aux composés vitreux ne comportant pas de doubles liaisons résiduelles. K reste invariable ainsi que le module d'élasticité lorsque $0,4 < m < 0,7$. Le deuxième palier — pour $m > 0,7$ — correspond aux copolymères vitreux comportant des doubles liaisons résiduelles. Il faut noter ici que la valeur 0,7 se situe entre les deux paliers,

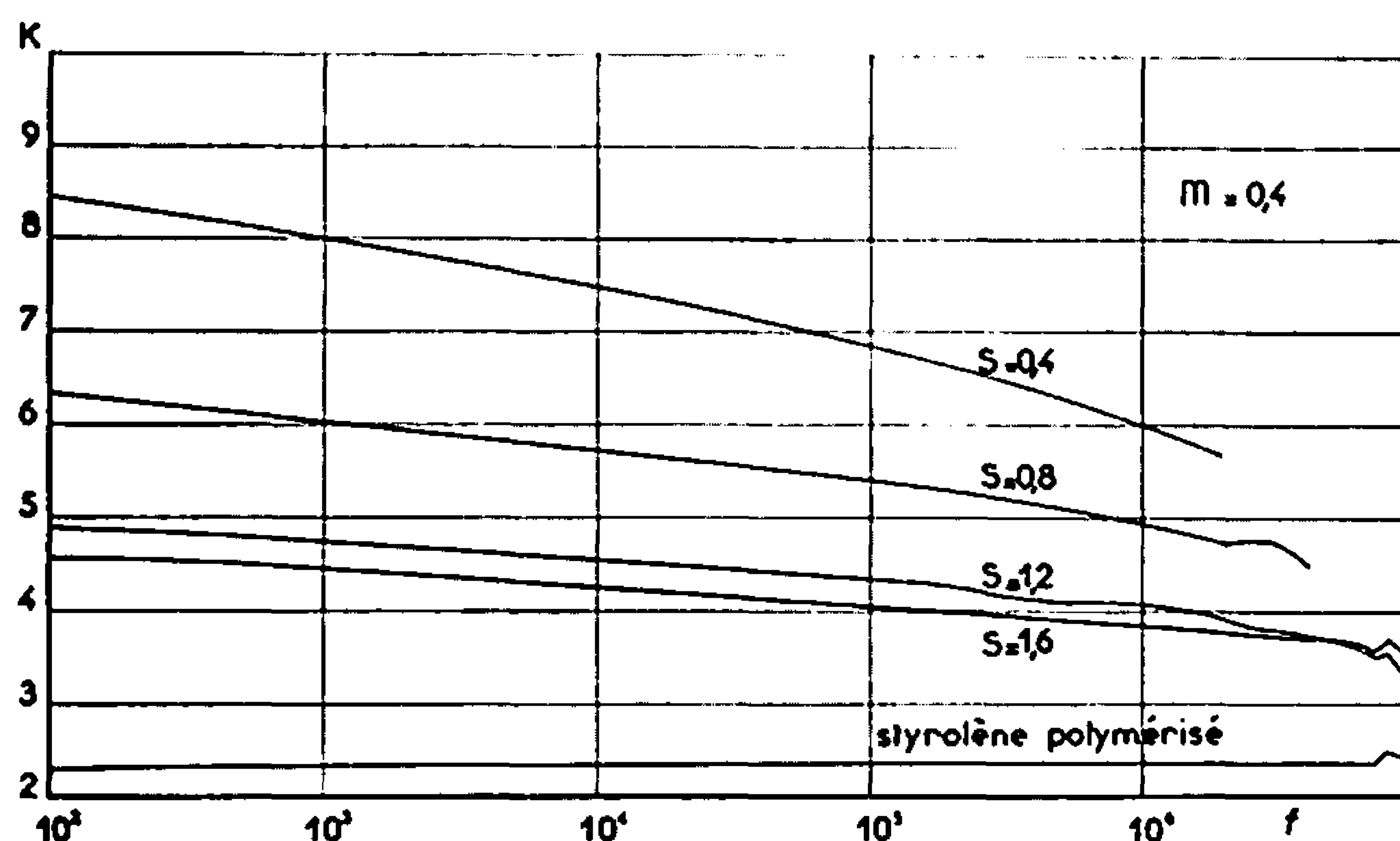


Fig. 3. — Permittivité en fonction de la fréquence pour diverses valeurs de s.

ce qui prouverait que les doubles liaisons résiduelles commencent déjà à se manifester pour cette valeur. Cette méthode serait peut-être plus sensible que la spectrographie infrarouge qui ne décèle l'insaturation que pour $m > 0,75$.

Nous avons aussi calculé systématiquement les tangentes de l'angle de perte. Un résultat intéressant est à signaler : la courbe représentative de tg δ en fonction de la fréquence pour $m = 0,1$ est très différente des autres; elle présente la forme d'un V incurvé dont le minimum correspond à $f = 10^5$ Hz. Les autres courbes sont, pour la plupart décroissantes et très aplaties ([2]). Ce phénomène que recoupent d'autres résultats, semble dû au faible degré de réticulation, qui autorise pour le polymère sous contrainte mécanique, un écoulement visqueux indéfini.

Influence de s. — Les variations de la permittivité en fonction de la fréquence, pour différentes valeurs de la teneur en styrolène s, m étant constant et égal à 0,4, sont illustrés par la figure 3. Nous y avons aussi reporté les valeurs obtenues pour le styrolène pur.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus précédemment : une augmentation de la teneur en styrolène équivaut à une augmentation de la réticulation. Le passage d'un état physique à un autre se manifeste de la même manière.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) J. C. Rosso, *Thèse de Doctoral ès sciences physiques*, n° AO 1287, Paris, 1967.

(2) L. Lansac, *Recherche aérospatiale*, n° 117, 1967, p. 39.

(3) J. Bonnet, G. Grenier, M. Penet, B. Persoz et J. C. Rosso, *Recherche aérospatiale*, n° 114, 1966, p. 45.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales, 29, avenue de la Division-Leclerc, Châtillon, Hauts-de-Seine et Laboratoire de Chimie P. C., Faculté des Sciences de Luminy, route de Cassis, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du comportement d'une série de terres rares en présence d'un complexant organique spécifique, en polarographie à impulsions.* Note (*) de MM. **Yves Chapron** et **Roger Condom**, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie le comportement d'une série de terres rares en présence de xylénol orange par polarographie à impulsions.

On a pu remarquer que les pentes des courbes d'étalonnage de chaque terre rare sont différentes entre elles, et permettent de les classer selon un ordre particulier : celui donné par la suite des numéros atomiques. Il semble donc que la pente d'étalonnage, qui contient les termes dus à l'adsorption, soit le reflet d'un effet de la structure électronique.

Nous avons déjà précisé l'intérêt d'utiliser la formation de complexes organométalliques en analyse minérale par polarographie à impulsions [1].

La méthode consiste à chélater l'ion minéral recherché par un réactif spécifique conduisant à un polarogramme; la chélation peut perturber les

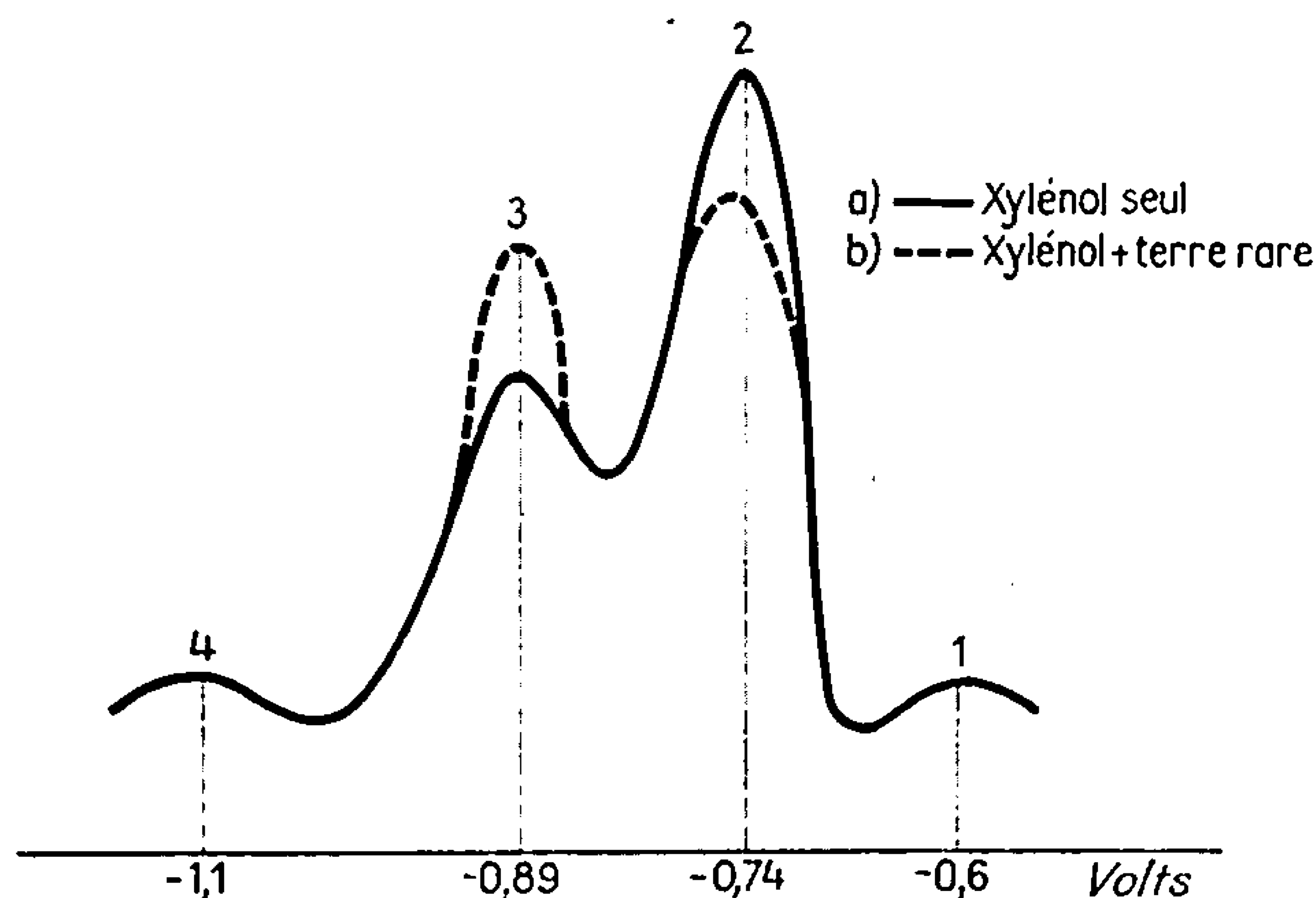


Fig. 1.

énergies de liaisons des fonctions qui se réduisent à l'électrode à goutte de mercure; le composé formé se réduira à un ou à des potentiels différents.

La structure du réactif organique peut être altérée lors de la chélation et les forces d'adsorption du composé vis-à-vis du mercure sont susceptibles d'être altérées; il pourra en résulter des effets d'activation pour le composé adsorbé entraînant des potentiels de réductions déplacés. La variation des forces d'adsorption conduit à la formation d'équilibres nouveaux qui peuvent laisser apparaître soit un excès, soit un défaut de substance par rapport au composé organique seul. Dans le cas d'un excès, on pourra déterminer plus aisément de faibles concentrations.

APPLICATION AU POLAROGRAPHE A IMPULSIONS. — L'application de la méthode à la polarographie à impulsions n'est possible que si aucun phénomène d'adsorption du colorant ne vient perturber l'enregistrement durant l'impulsion de tension, sauf, bien sûr, si la perturbation se produit dans un domaine de potentiel non exploré.

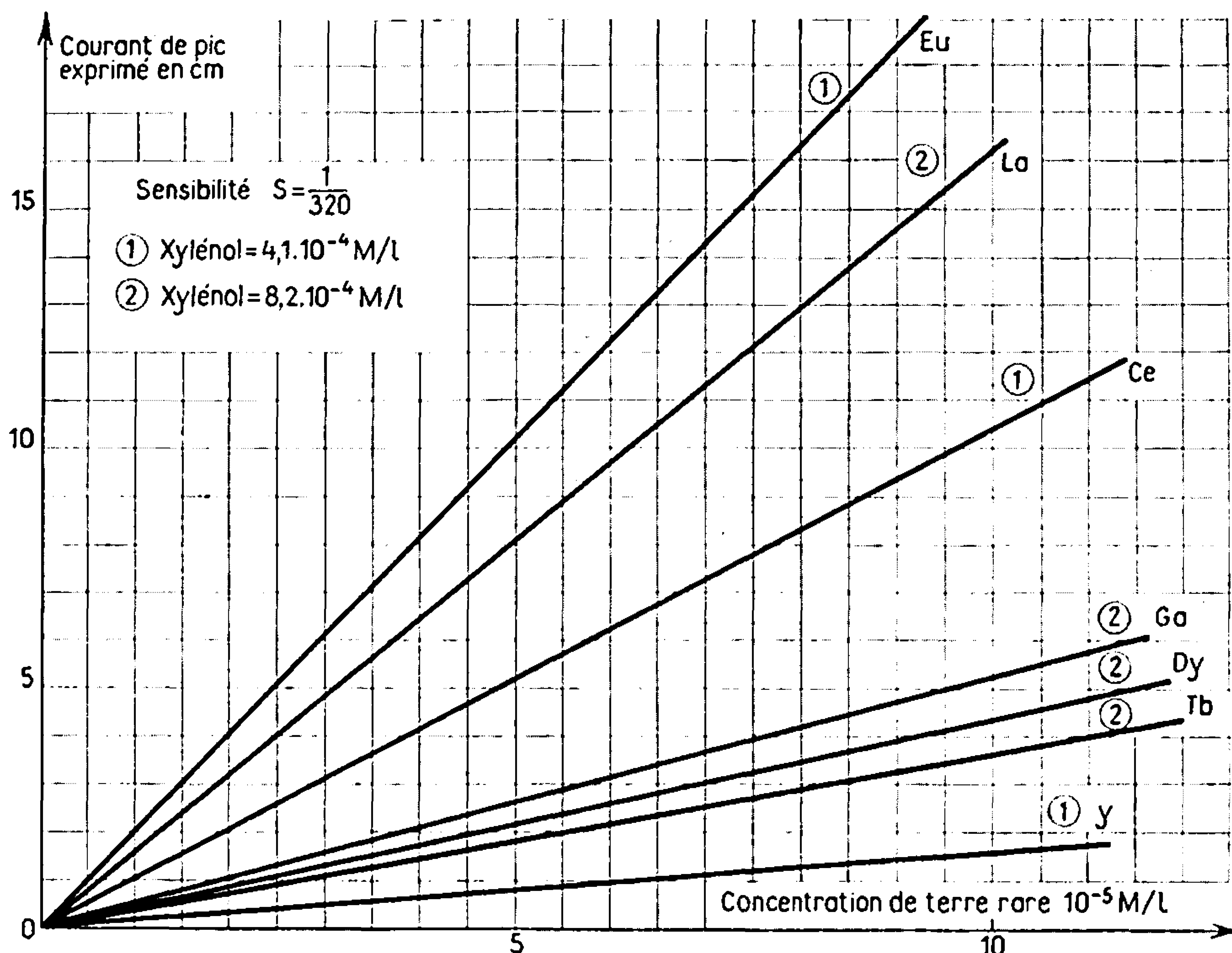


Fig. 2.

Deux cas permettent toutefois de faire une mesure :

a. la cinétique d'adsorption est très rapide et les 20 ms de repos permettent au colorant de s'adsorber complètement;

b. la cinétique d'adsorption est très lente et pendant les 40 ms que dure l'impulsion on n'assiste qu'à une faible adsorption.

Le temps de repos entre deux impulsions de l'ordre de 2 s, permet d'atteindre, dans le cas de l'existence d'une adsorption stable et suffisamment rapide, un nouvel équilibre entre l'adsorbat sur le mercure et le composé dans la solution.

COMPORTEMENT D'UNE SÉRIE DE TERRES RARES EN PRÉSENCE DE XYLÉNOL ORANGE. — Le xylénol orange est le sel tétrasodique de 3.3″-bis-[bis-(carbony-méthyl) aminométhy)] crésol sulfophtaléine. Il est bien connu (²) que ce colorant forme des complexes stables avec les lanthanides. Nous

avons donc tracé le polarogramme dérivé de ce complexant seul à pH 6 en milieu acétate d'ammonium 2 M.

La figure 1 A donnant l'allure du polarogramme permet de noter l'existence de quatre pics situés à — 0,6, — 0,74, — 0,89 et — 1,1 V par rapport à la nappe de mercure.

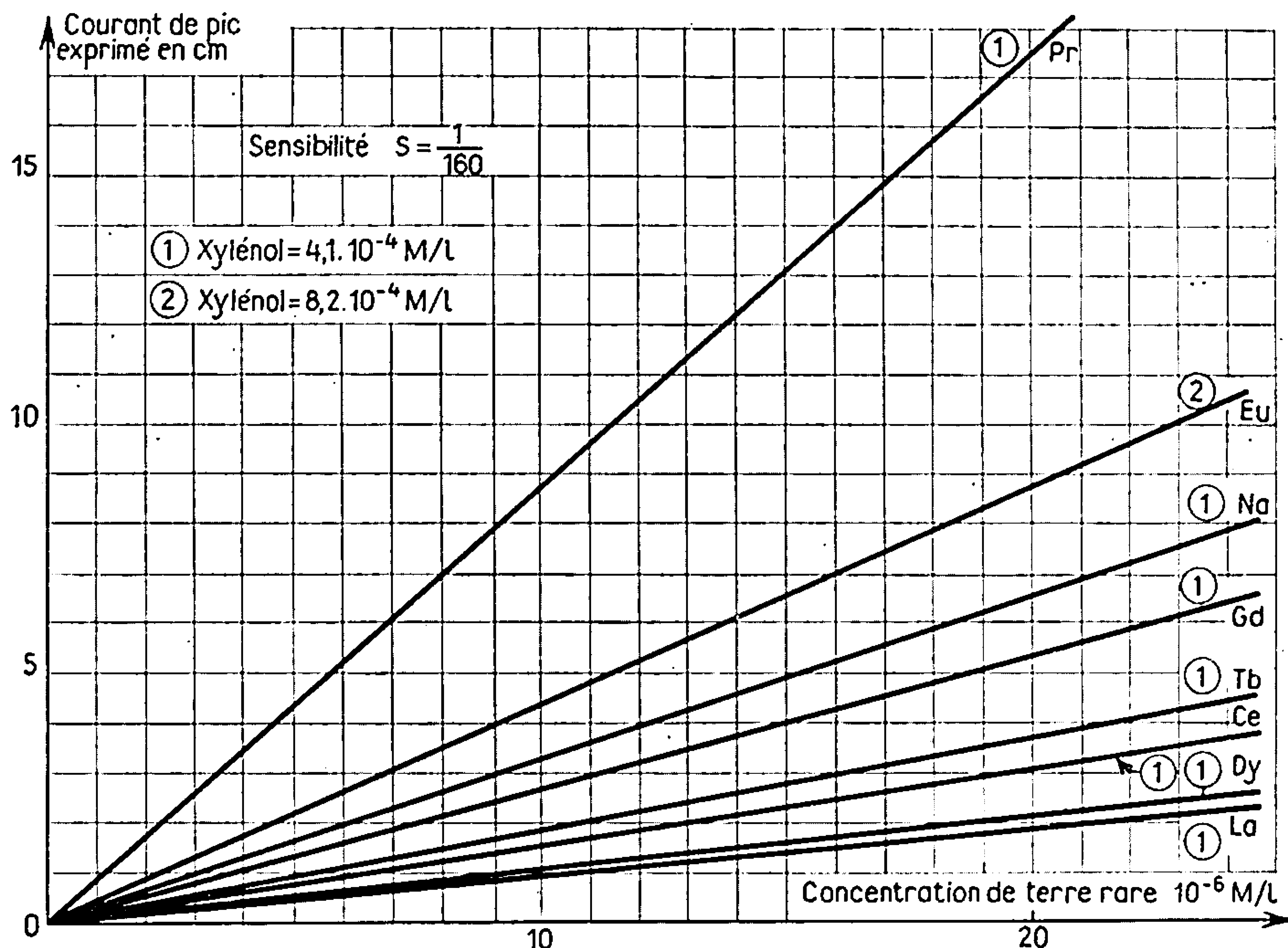


Fig. 3.

Lorsqu'on ajoute une terre rare en faible concentration, nous avons remarqué que, seul le pic situé à — 0,89 V croît indépendamment de la terre rare introduite. Ce pic permet d'établir les courbes d'étalonnage et l'on remarque que chaque terre rare présente une pente d'étalonnage différente. Il est donc possible de sélectionner chaque terre rare par une pente d'étalonnage qui lui est spécifique.

Les courbes $ip = f(c)$ tracées ont été obtenues avec les terres rares suivantes : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, gadolinium, terbium, dysprodium et yttrium. Deux concentrations de xylénol ont été utilisées : $8,2.10^{-4}$ et $4,1.10^{-4}$ M/l (*fig.* 2 et 3). Les concentrations mesurées sont de 5.10^{-7} à 10^{-4} M/l.

On peut ainsi supposer que chaque complexe xylénol-terre rare possède, vis-à-vis du mercure, des constantes d'adsorption variables selon l'espèce complexée. Il est également possible d'attribuer ces différences à des effets

cinétiques spécifiques. En fait, il est probable que les aspects énergétiques et cinétiques interviennent simultanément.

Pour des concentrations de $4{,}1.10^{-5}$ M/l en xylénol, les valeurs des pentes d'étalonnage par ordre décroissant permettent d'obtenir le classement suivant :

$$Pr > Eu > Nd > Gd > Tb > Ce > Dy > La.$$

On remarque que cette série se place dans l'ordre croissant des numéros atomiques des terres rares, à l'exception de l'europium, du cérium et du lanthane.

Pour essayer d'expliquer cet ordre particulier, on peut supposer que ce soit un effet de caractère *f*; caractère *f* correspondant aux lanthanides de la même façon que le caractère *d* (défini par Pauling) correspond aux métaux de transition.

De plus, Emschwiller ([3]) précise que l'énergie d'adsorption des réactifs est une fonction du caractère *d* des métaux de transition.

Nous avons pensé, en ce qui concerne la pente obtenue pour l'europium, que ce dernier se réduit sans complexant à un potentiel voisin du pic déterminant. Le courant enregistré peut donc être dû à la fois au complexe et à l'europium. Quant au cérium, celui-ci possède un spectre de degré d'oxydation unique parmi les terres rares et se comporte généralement de façon différente.

En pratique, il est possible de déterminer des concentrations voisines de 2.10^{-7} M/l en praséodyne. Il est également possible de doser un mélange de deux terres connues.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

([1]) Y. Chapron, *Thèse*, Paris, 1967.
([2]) D. I. Ryabchikov et V. A. Kyabukhin, *Methods for the determination and analysis of rare elements*, A.N.-S.S.S.R., Moscou, 1961, p. 159.
([3]) G. Emschwiller, *Chimie physique*, III, P.U.F., Paris, 1961, p. 1211.

(*Laboratoire Dosimétrie, Service technique d'Études de Protection, Centre d'Études nucléaires*, B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sélénio et telluro-arséniures de cuivre :* CuAsSe *et* CuAsTe. *Les sulfo et sélénio-arséniures d'argent :* AgAsS *et* AgAsSe. Addendum à la Note (1) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le tableau suivant a été omis dans le texte :

Tableau des résultats cristallographiques.

Composés.	Paramètres (en Å) du réseau orthorhombique.			Nombre de molécules par maille.	D_{calc}.	D_{exp}.
	a.	*b*.	*c*.			
AgAsS	5,506	11,517	3,578	4	6,250	6,286
AgAsSe	5,56	11,84	3,46	4	7,585	7,479
CuAsSe	5,56	11,95	3,52	4	6,136	6,118
CuAsTe	5,65	12,66	3,64	4	6,748	6,691

(1) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 727.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du difluorure de xénon en solution dans le trifluorure de brome.* Note (*) de Mme **Dominique Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le difluorure de xénon, ainsi que le tétrafluorure, sont solubles dans BrF_3 avec légère diminution de la conductibilité, ce qui traduit l'absence d'ionisation. Par contre, la conductibilité de BrF_3 s'élève par addition de PF_5, AsF_5 et SbF_5. Une solution de XeF_2 dans BrF_3 présente, par addition d'un de ces pentafluorures, une courbe conductimétrique avec un point anguleux pour AsF_5 et SbF_5, et deux avec PF_5. Les abscisses de ces points restent fixes si la concentration de la solution initiale varie. Elles correspondent respectivement à des solutions contenant 1 mole XeF_2 pour 1 et pour 2 moles PF_5, et 1 mole XeF_2 pour 1 mole AsF_5, et pour 1 mole SbF_5.

Les solubilités de XeF_2 et XeF_4 dans plusieurs solvants non aqueux ont été signalées récemment [(1), (2)]. D'autre part notre précédent travail sur le trifluorure de brome (3), solvant ionisé (conductibilité électrique à 20° : $7.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) et ionisant : $2\,BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$ montre ses grandes possibilités réactionnelles.

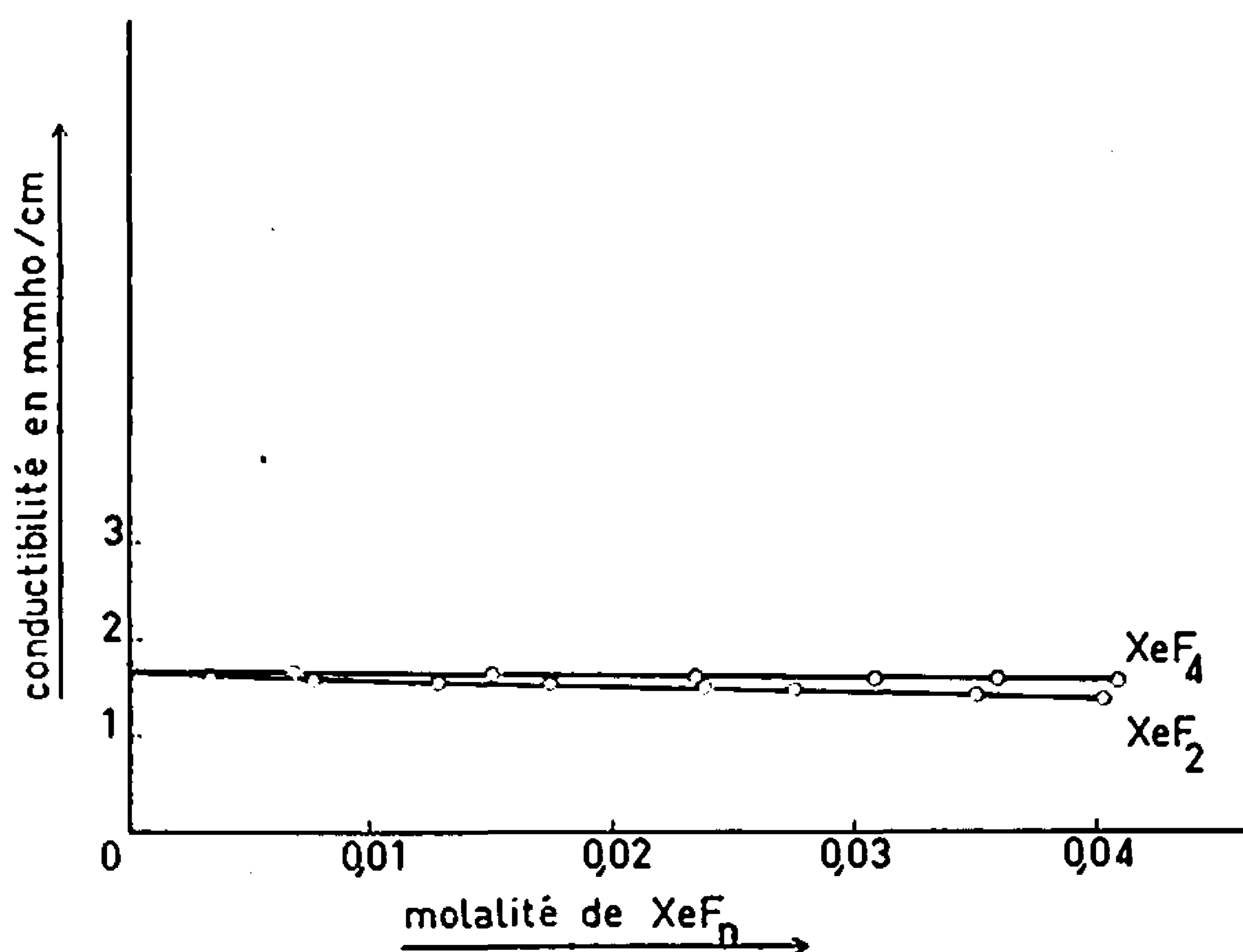


Fig. 1. — Effet de l'addition de XeF_2 et de XeF_4 sur la conductibilité de BrF_3. (La conductibilité du trifluorure de brome provenant des États-Unis est inférieure à celle observée habituellement. Ceci est dû à la présence de traces de BrF_5 qui n'influent pas sur nos mesures.)

Cette étude concerne la dissolution du difluorure de xénon dans le trifluorure de brome, et ses réactions au sein de ce solvant avec PF_5, AsF_5 et SbF_5. Ces phénomènes sont contrôlés par conductimétrie.

Dissolution de XeF_2 dans BrF_3. — XeF_2, comme XeF_4 par ailleurs, est soluble dans le trifluorure de brome. La dissolution ne s'accompagne pas d'une augmentation de la conductibilité. On peut ici noter l'analogie avec la dissolution de ces fluorures dans HF (1). La conductibilité diminue

linéairement (*fig.* 1). Ceci traduit l'absence de dissociation ionique de ces fluorures dans BrF_3, et également leur solvatation; la formation de paires d'ions est possible mais reste à démontrer. La pente de la droite conductimétrique est de —0,02 pour XeF_2, et de —0,01 pour XeF_4, ce qui paraît montrer que XeF_2 est plus solvaté que XeF_4. La faible pente de ces droites indique que la solvatation n'est pas importante.

Comme XeF_2 n'est pas ionisé dans BrF_3, on ne pourra pas parler de réactions « acide-base », lorsqu'il sera mis en présence d'autres fluorures.

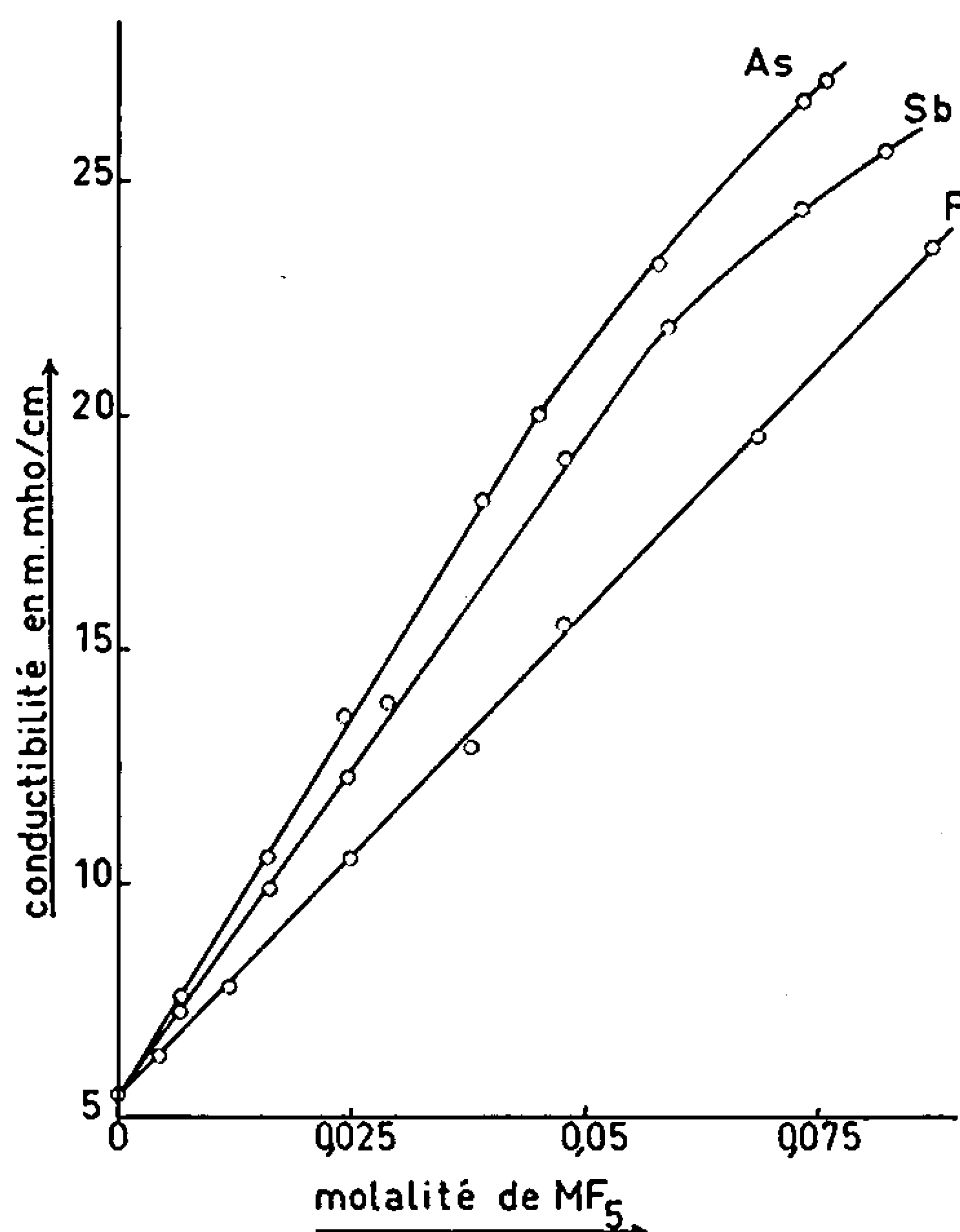


Fig. 2. — Effet de l'addition de PF_5, AsF_5 et SbF_5 sur la conductibilité de BrF_3.

PF_5, AsF_5 ET SbF_5 EN SOLUTION DANS BrF_3. — L'addition de ces fluorures au solvant augmente linéairement sa conductibilité jusqu'à une molalité *m* où la loi d'Oswald cesse d'être valable (tableau I), alors la courbe s'abaisse progressivement (*fig.* 2).

TABLEAU I.

Fluorure dissous.	*m.*	Pente de la droite.
PF_5	0,087	1,05
AsF_5	0,047	1,6
SbF_5	0,056	1,4

Pour SbF_5 l'abaissement de la fin de la courbe correspond à la saturation de la solution. L'accroissement de la conductibilité de la solution montre que BrF_3 ionise les fluorures utilisés. Leurs réactions avec XeF_2 au sein de ce solvant pourront donc être suivies par la conductimétrie.

Réactions de XeF_2 avec PF_5, AsF_5 et SbF_5 dans le trifluorure de brome. — PBr_5, As_2O_3 et Sb_2O_3 ont la propriété de donner dans BrF_3 les pentafluorures correspondants par une réaction complète. Nous les avons donc utilisés comme produits de départ.

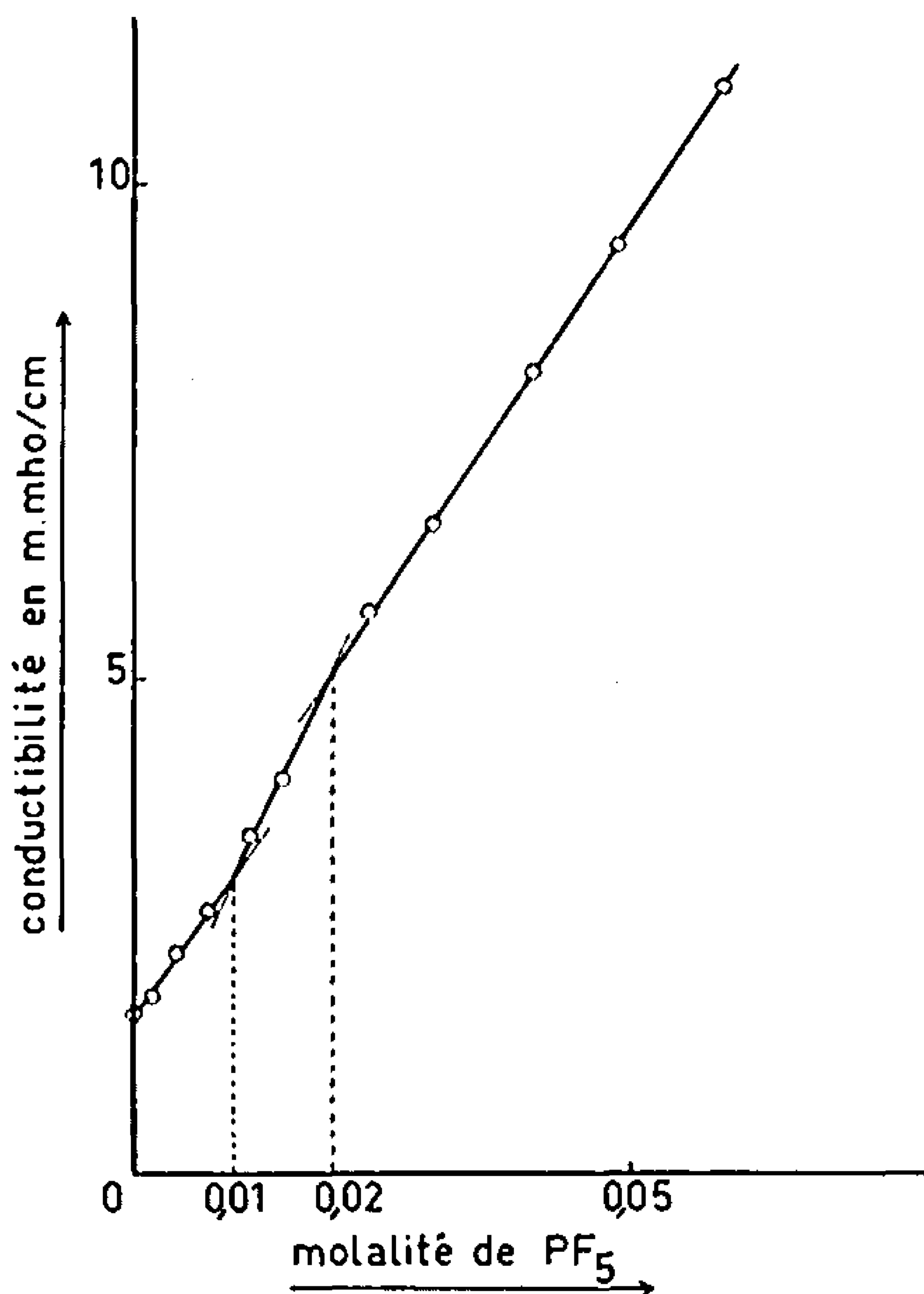


Fig. 3. — Variation de la conductibilité d'une solution de molalité 0,01 XeF_2 dans BrF_3, par addition de PBr_5.

1° *Addition de* PBr_5 *à une solution de* 0,01 mol-g XeF_2/1000 g BrF_3. — La courbe de variation de conductibilité en fonction de la molalité de PF_5 dans BrF_3 présente trois tronçons rectilignes et deux points anguleux pour les molalités 0,01 et 0,02 PF_5 (*fig.* 3). Au sein du trifluorure de brome, il est probable qu'il y ait deux réactions successives entre XeF_2 et PF_5 donnant lieu respectivement à des associations comportant 1 mole XeF_2 pour 1 mole PF_5, puis 1 mole XeF_2 pour 2 moles PF_5.

2° *Addition de* As_2O_3 *à une solution de* 0,01 mol-g XeF_2/1000 g BrF_3. — La courbe (*fig.* 4) présente ici deux tronçons rectilignes et un point anguleux pour As/Xe = 1, ce qui manifeste la présence en solution d'une association comportant 1 mole XeF_2 pour 1 mole AsF_5.

3° *Addition de* Sb_2O_3 *à une solution de* 0,01 mol-g XeF_2/1000 g BrF_3. — Comme pour l'arsenic la courbe présente deux tronçons rectilignes et un point anguleux pour Sb/Xe = 1, ce qui montre l'existence en solution d'une association comportant 1 mole XeF_2 pour 1 mole SbF_5. Un composé avec l'antimoine a déjà été signalé récemment ([4]), mais obtenu par une toute autre voie, c'est XeF_2, 2 SbF_5.

Remarque. — Si l'on fait varier la concentration de la solution initiale de XeF_2, on obtient toujours les mêmes points anguleux. Il n'y a donc probablement pas de réactions annexes qui se superposent à celles que nous avons citées.

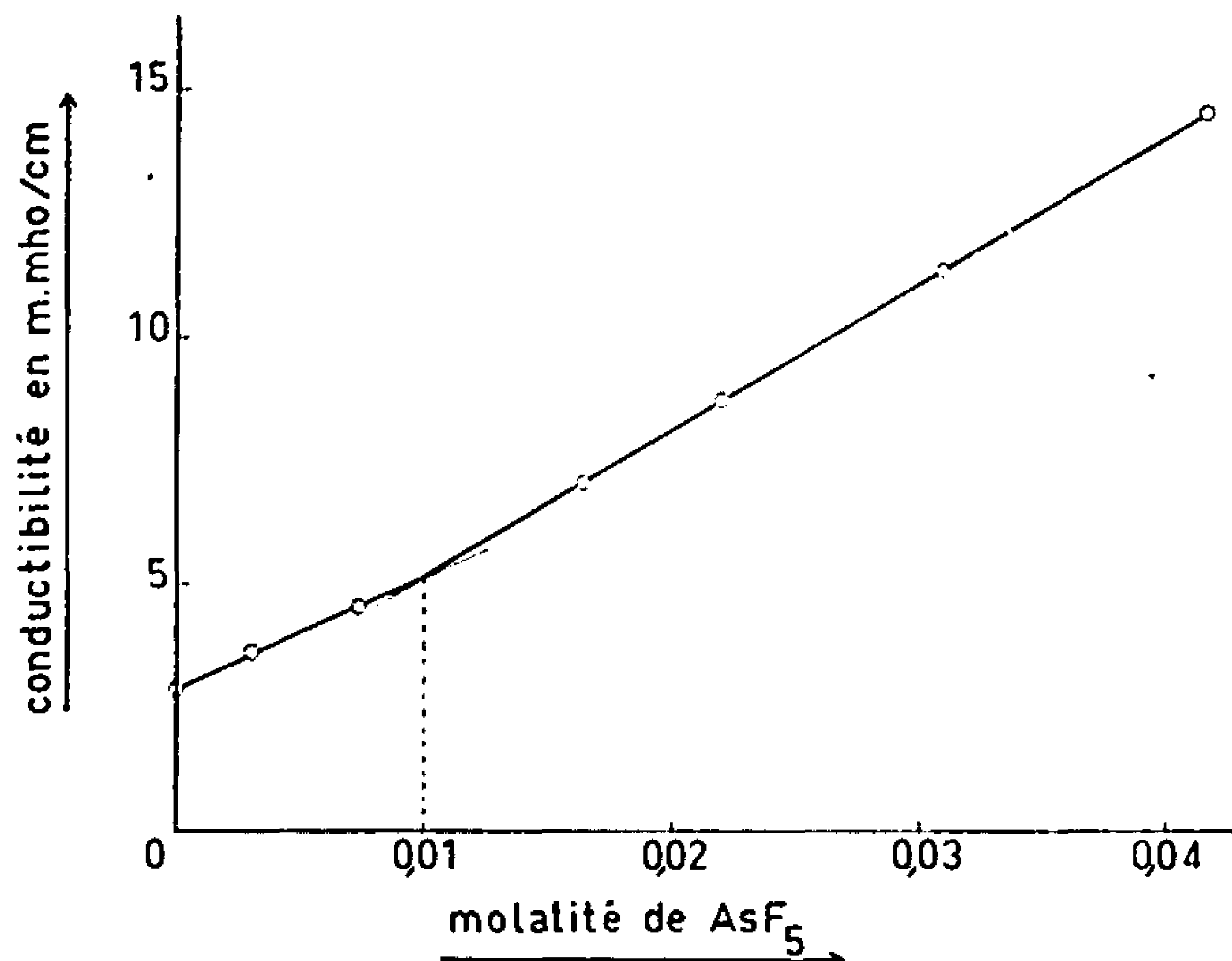


Fig. 4. — Variation de la conductibilité d'une solution de molalité 0,01 XeF_2 dans BrF_3, par addition de As_2O_3.

Le phosphore se distingue ainsi de l'arsenic et de l'antimoine, par le comportement de son pentafluorure avec XeF_2 dans BrF_3. En effet deux réactions successives ont probablement lieu, donnant respectivement des associations en solution pour P/Xe = 1 et 2. Alors que les pentafluorures d'arsenic et d'antimoine donnent, dans les mêmes conditions, une association avec XeF_2 pour les rapports As/Xe et Sb/Xe = 1.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

([1]) H. H. Hyman et L. A. Quarterman, *Noble gas compounds*, Chicago Press, 1963, p. 275.

([2]) H. Meinert, G. Kauschka et St. Ruediger, *Z. Chem.*, 7, n° 3, 1967, p. 111.

([3]) A. Chrétien et D. Martin, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 235. D. Martin, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 367.

([4]) B. Cohen et R. D. Peacock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 3056.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation d'esters cycliques de l'acide N-diméthylaminobenzyl o-boronique.* Note (*) de MM. **René Clément** et **Michel François**, présentée par M. Georges Champetier.

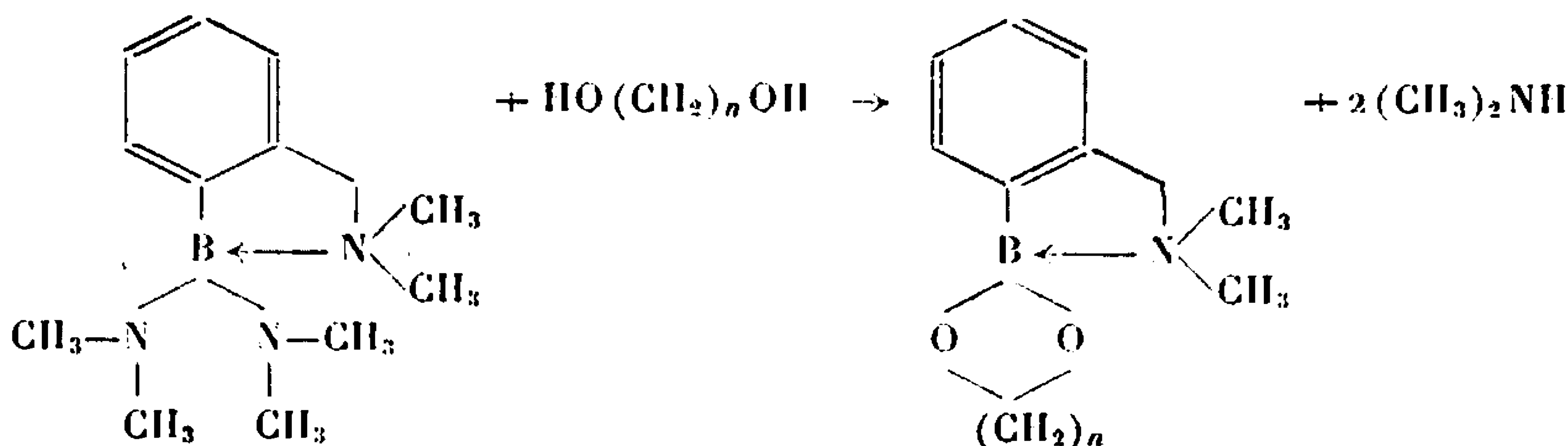
Une étude systématique des réactions du N-diméthylaminobenzyl *o*-bis (diméthylamino) borane avec la série des diols α-ω-aliphatiques a permis de préparer des esters cycliques avec le glycol, le propanediol-1.3 et le butanediol-1.4.

La liaison de coordination N → B présente dans ces composés renforce la stabilité à l'hydrolyse des esters cycliques formés.

L'acide phénylboronique forme avec les diols aliphatiques des esters cycliques présentant, par rapport aux esters arylboroniques de monoalcools, une bonne résistance à l'hydrolyse. Dans le cas des esters formés avec l'acide N-diméthylaminobenzyl *o*-boronique, il était logique d'espérer accroître cette résistance en raison de la présence de la liaison de coordination N → B. Celle-ci peut agir, soit en modifiant la répartition électronique de l'atome de bore, soit en rendant difficile l'attaque nucléophile des molécules d'eau par encombrement stérique.

La condensation avec les diols peut être réalisée avec le composé boronique sous les différentes formes acide boronique, diester boronique ou dérivé B diaminé. Le dérivé B diméthylaminé, intermédiaire de synthèse de deux autres, présente en outre l'avantage de s'estérifier à température ambiante avec dégagement de diméthylamine dont le dosage permet un contrôle permanent de l'avancement de la réaction.

Le N-diméthylaminobenzyl *o*-bis (diméthylamino) borane précédemment préparé (1) réagit sous azote et en milieu anhydre avec une quantité stœchiométrique du diol en solution benzénique à température ambiante selon la réaction :



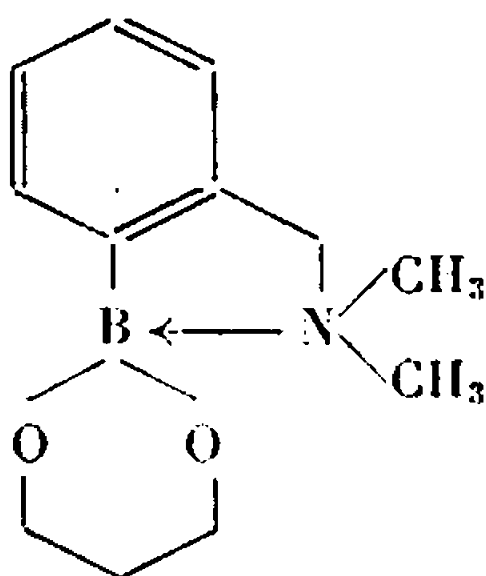
Préparation de l'ester cyclique du glycol. — La réaction est pratiquement terminée après 50 h de contact à froid. L'élévation de température améliore faiblement le rendement.

L'ester cyclique est isolé par distillation, $É_{15}$ 128-130°. C'est un solide blanc cristallin, F 104°. Masse moléculaire : calculée, 230; trouvée, 205. Analyse élémentaire : calculé %, C 64,47; H 7,81; N 6,83; B 5,28; trouvé %, C 64,31; H 7,82; N 6,82; B 5,15.

ESTER CYCLIQUE DU PROPANEDIOL-1.3. — Après 24 h, 83 % du volume théorique de diméthylamine a été recueilli.

Par distillation à 127° sous 1 mm de mercure on obtient un liquide visqueux, long à cristalliser pour donner un solide blanc, F 90° identifié au diester cyclique.

Analyse élémentaire : calculé %, C 65,83; H 8,22; N 6,39; B 4,94; trouvé %, C 65,81; H 8,37; N 6,13; B 4,96.



L'ester reste stable par exposition à l'air ou contact avec des solvants humides.

ESTER CYCLIQUE DU BUTANEDIOL-1.4. — Obtenu dans des conditions analogues aux précédentes, c'est un solide fondant à 69°, restant facilement en surfusion, $É_{0,3}$ 117-118°.

Analyse élémentaire : calculé %, C 67,02; H 8,59; N 6,01; B 4,64; trouvé %, C 67,19; H 8,77; N 6,29; B 4,57.

Dans le cas du butanediol-1.4, comme pour les diols précédents, il n'a pas été possible d'isoler une mono ou diester linéaire, même en variant les conditions expérimentales, température, taux de diol. Les rendements dépassent 50 % tout en décroissant en fonction de la condensation en carbone du diol.

Lorsque la condensation a été effectuée avec des diols supérieurs, il a été impossible d'isoler les dérivés cycliques par suite de difficultés de purification rencontrées et d'une substitution progressive de produits d'enchaînement linéaire aux dérivés cycliques.

Dans le cas du butanediol-1.5, il est possible de séparer par distillation un solide blanc dont le spectre infrarouge est voisin de celui des esters cycliques précédemment préparés, tout en présentant une légère bande OH, mais dont l'analyse élémentaire ne s'accorde qu'avec celle du diester linéaire de l'acide boronique $(CH_3)_2NCH_2C_6H_4B[O(CH_2)_5OH]_2$.

Dans le cas de l'hexanediol, la température élevée nécessaire à la distillation d'une fraction provoque la décomposition du distillat, et le fractionnement du résidu n'a pu être effectué.

Enfin, avec le décanediol, la condensation se fait uniquement dans le sens d'un enchaînement linéaire avec formation d'oligopolymères.

Les trois esters cycliques obtenus sont stables à l'air, et leur taux de dégradation au contact de l'eau froide ou bouillante est très lent. Par

comparaison en particulier avec les hydrolyses réalisées sur les esters cycliques analogues formés avec l'acide phénylboronique ([2]), on observe une nette amélioration de la stabilité du dérivé arylboronique autochélaté.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

([1]) M. François, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1092.

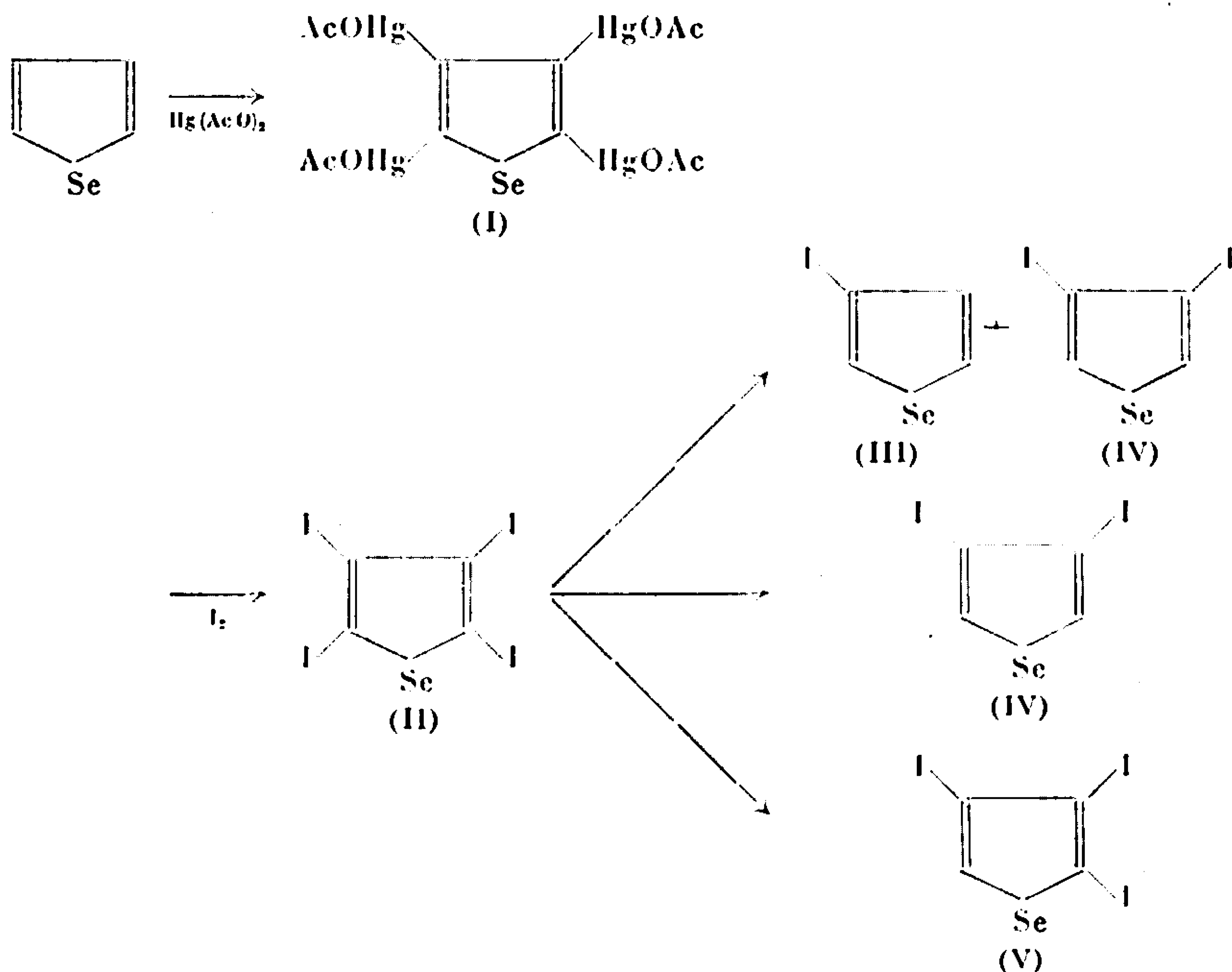
([2]) R. A. Bowie et O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3945.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 2-8, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés iodés du sélénophène; le formyl-3 sélénophène.* Note (*) de MM. **Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de poursuivre l'étude des formyl et polyformyl-sélénophènes [1], nous avons été amenés à préparer les iodo-3, diiodo-3.4, triiodo-2.3.4 et tétraiodo-sélénophènes.

Les dérivés iodés du sélénophène actuellement connus sont les iodo-2 [2] et diiodo-2.5 sélénophènes [3]. Le schéma suivant précise comment nous avons synthétisé les iodo-3, diiodo-3.4, triiodo-2.3.4 et tétraiodo-sélénophènes :



Le tétraacétoxymercurisélénophène (I) est préparé par action de l'oxyde mercurique sur le sélénophène dans l'acide acétique selon le mode opératoire décrit pour son homologue thiophénique [4].

(I) soumis à l'action de l'iode dans l'acétique acétique conduit au tétraiodosélénophène (II) avec un rendement de 40 %; F 208°C.

Analyse : C_4I_4Se, calculé %, C 7,57; trouvé %, C 7,7.

L'iodo-3 sélénophène s'obtient par action de l'amalgame d'aluminium sur (II) avec un rendement de 25 %; nous avons utilisé pour cette préparation les indications de Steinkopf [5] qui a préparé l'iodo-3 thiophène : É, 56°C.

Analyse : C_4H_3ISe, calculé %, C 20,25; H 1,14; trouvé %, C 20,5; H 1,0.

Le spectre de R. M. N. (référence interne tétraméthylsilane) donne les signaux suivants : $8{,}05.10^{-6}$ (proton en 2), 7,80 (proton en 5) et 7,28 (proton en 4). Les constantes de couplage ont pour valeur : $J_{2\text{-}4} = 1$ Hz, $J_{4\text{-}5} = 5{,}5$ Hz, $J_{2\text{-}5} = 2{,}5$ Hz.

Au cours de cette opération on met en évidence la formation d'une faible quantité de diiodo-3.4 sélénophène : $É_{1}$ 123°C.

Analyse : $C_4H_2I_2Se$, calculé %, C 12,55; H 0,53; trouvé %, C 13,0; H 0,6.

Ce composé peut aussi être préparé par action de deux équivalents de butyl-lithium sur le tétraiodosélénophène à — 60°C avec un excellent rendement.

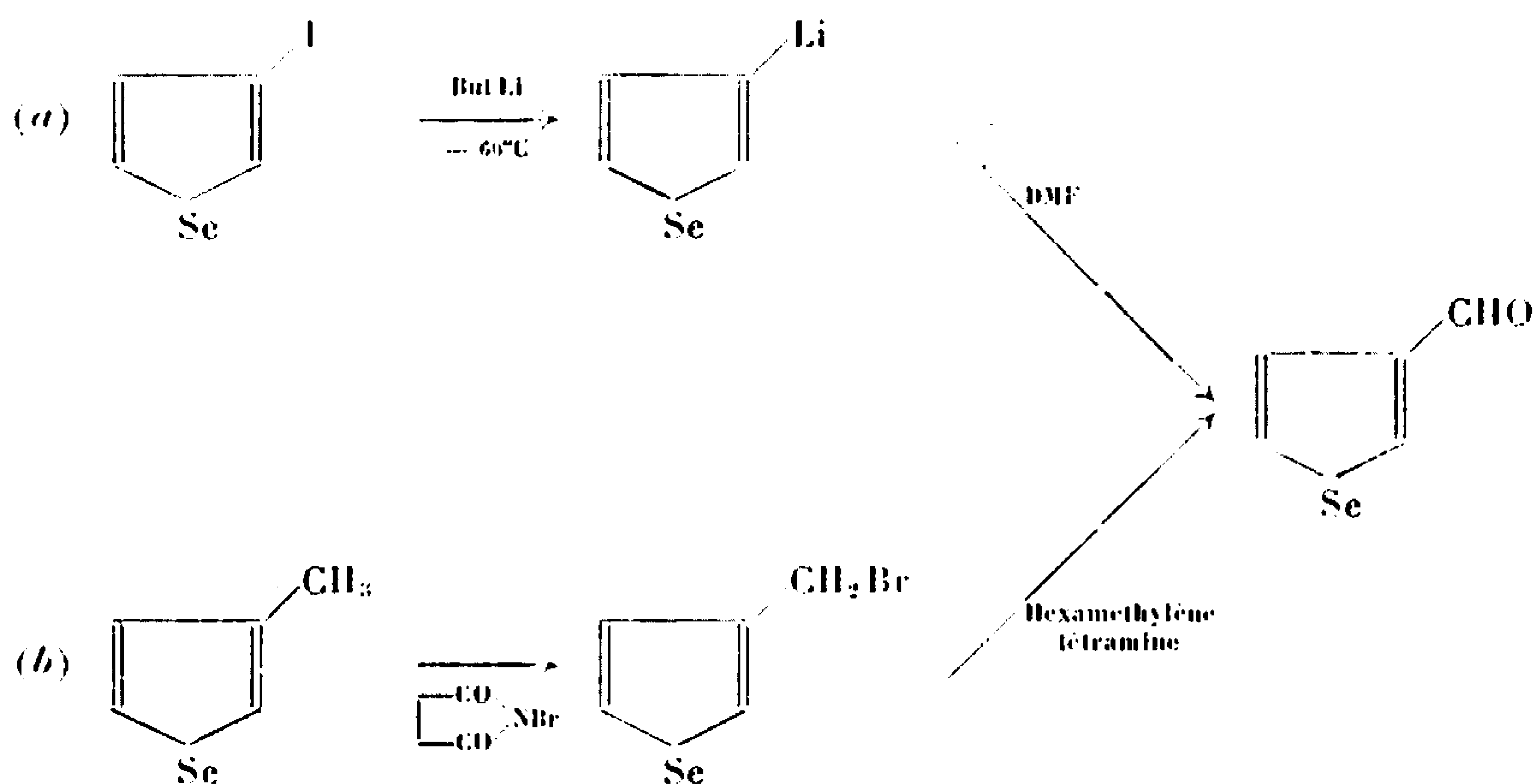
Le spectre de R. M. N. présente un singulet à $8{,}06.10^{-6}$.

En n'ajoutant qu'un seul équivalent de butyl-lithium dans les mêmes conditions, on isole le triiodo-2.3.4 sélénophène (Rdt 60 %); F 104°C.

Analyse : C_4HI_3Se, calculé %, C 9,44; H 0,20; trouvé %, C 9,6; H 0,3.

Le spectre de R. M. N. présente un singulet à $8{,}38.10^{-6}$.

La métallation par le butyl-lithium de l'iodo-3 sélénophène à — 60°C suivie de l'action du diméthylformamide conduit au formyl-3 sélénophène, que nous pouvons également préparer à partir du méthyl-3 sélénophène [6].



Dans les deux cas, le formyl-3 sélénophène s'obtient avec un très faible rendement. Par la voie (*a*) on isole d'abord un mélange de formyl-3 et d'iodo-3 sélénophène qui doit être fractionné par chromatographie en phase gazeuse. Le mode opératoire (*b*) s'inspire de la préparation du formyl-3 thiophène [7]. $É_{0,5}$ 54°C.

Analyse : C_5H_4OSe, calculé %, C 37,76; H 2,53; trouvé %, C 37,7; H 2,6.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 234°C.

Analyse : $C_{11}H_8N_4O_4Se$, calculé %, C 38,95; H 2,38; N 16,52; trouvé %, C 38,7; H 2,2; N 16,5.

Le spectre infrarouge du formyl-3 sélénophène présente une bande caractéristique du carbonyle à 1685 cm^{-1}.

Le spectre de R. M. N. nous permet de constater que le proton aldéhydique donne un signal à $9,91.10^{-6}$ alors qu'il se trouve à $9,78.10^{-6}$ dans le formyl-2 sélénophène.

Les signaux des protons du cycle se trouvent à : $7,81.10^{-6}$ (H en 4), 8,08 (H en 5) et 8,95 (H en 2), avec les constantes de couplage : $J_{2\text{-}4} = 1$ Hz, $J_{4\text{-}5} = 5,5$ Hz, $J_{2\text{-}5} = 2,5$ Hz et $J_{CHO-H_5} = 1$ Hz.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) C. Paulmier et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 4021.

(2) Yu K. Yur'ev et N. K. Sadovaya, *Zhur. Obschei Khim.*, 26, 1956, p. 3154.

(3) H. V. A. Briscoe, J. B. Peel et G. W. Young, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2589.

(4) H. D. Hartough, *Thiophene and its derivatives*, Intersciences Publishers, Inc., New-York, 1952, p. 514.

(5) W. Steinkopf, H. F. Schmidt et H. Fiedler, *Ann.* 527, 1937, p. 237.

(6) Yu K. Yur'ev et L. I. Khmel'nitskii, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 94, 1954, p. 265.

(7) Campaigne et Le Suer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1556.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de céto-2 stéroïdes.* Note (*) de MM. **Marcel Fetizon, Jean-Claude Gramain** et **Issam Hanna**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La (5α)-androstanone-2 est synthétisée en trois étapes à partir de la (5α)-androstanone-3 : la réduction par le mélange $LiAlH_4 + 3AlCl_3$ de la *p*-méthoxybenzylidène-2 androstanone-3 conduit, en particulier, au *p*-méthoxybenzylidène-2 androstane qui est ozonolysé en androstanone-2.

Les méthodes habituelles de synthèse de céto-2 stéroïdes utilisent généralement comme produit de départ un stéroïde ayant un groupe fonctionnel en 3, d'accès facile, mais présentent fréquemment l'inconvénient de comporter beaucoup d'étapes (1) ou de mettre en œuvre des réactifs de maniement incommode (2).

Récemment (3) une synthèse de céto-16 stéroïdes à partir de céto-17 stéroïdes a été publiée, semblable à celle que nous avions utilisée (4) pour préparer, à partir de l'androstanone-3, l'androstanone-2 nécessaire à des études de résonance magnétique nucléaire (R.M.N) (5), ce qui nous conduit à rendre compte de nos propres résultats.

On sait [(6) à (9)] que la réduction par le mélange hydrure de lithium-aluminium-chlorure d'aluminium de cétones du type acétophénone ou benzalacétone fournit l'hydrocarbure correspondant (éthylbenzène ou phénylbutènes). Il semble qu'un carbocation se forme intermédiairement. Il est donc clair que l'introduction sur le noyau aromatique d'un groupe donneur d'électrons, tel qu'un méthoxy, en para de la chaîne carbonylée, ne peut que faciliter la réaction. D'ailleurs (8), si l'alcool benzylique n'est pas réduit par le réactif « $AlCl_2H$ », l'alcool *p*-méthoxybenzylique est facilement réduit en *p*-méthoxytoluène.

L'androstanone-3 **1** a donc été condensée avec l'anisaldéhyde dans l'éthanol en présence de potasse 0,1 N en *p*-méthoxybenzylidène-2 androstanone-3 **2** : $C_{27}H_{36}O_2$, F 184,5-185° (méthanol), $[\alpha]_D^{20} - 324°$, $c = 0{,}524$ (dioxanne); infrarouge : $\nu_{C=O} = 1685\ cm^{-1}$ (CCl_4); ultraviolet : $\lambda = 229\ m\mu$, $\varepsilon = 7100$ et $\lambda = 320\ m\mu$, $\varepsilon = 15\ 000$ (éthanol).

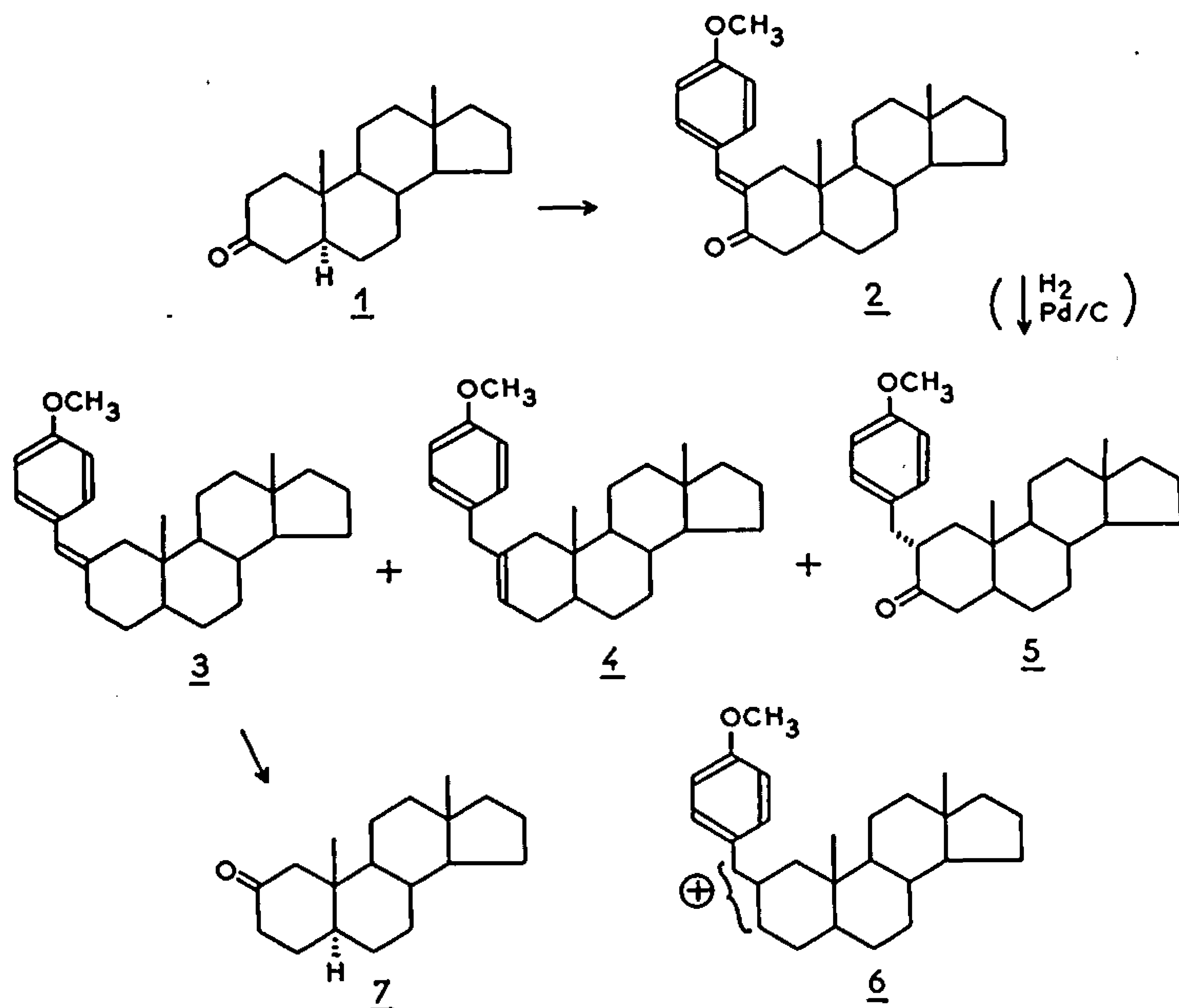
La condensation se fait d'une façon univoque en position 2 en raison de l'encombrement stérique du réactif et de la direction d'énolisation vers 2 d'un céto-3 stéroïde de la série (5 α) (10). La *p*-méthoxybenzylidène-2 androstanone-3 est isolée par filtration avec un rendement de 95 %.

Ce produit, vinylogue d'une arylcétone, dissous dans le tétrahydrofuranne est réduit par un fort excès du réactif ($LiAlH_4 + 3\ AlCl_3$), normal en « $AlCl_2H$ », préparé dans l'éther selon Brewster, Bayer et Osman (7).

Des essais systématiques ont montré que le meilleur rendement en produits d'hydrogénolyse était obtenu en 12 h à la température ordinaire, suivies d'un reflux de 3 h.

Après le traitement habituel une chromatographie préparative sur plaque d'alumine permet d'isoler :

1° Le mélange des composés éthyléniques 3 et 4, sous forme d'une huile incolore, en quantités approximativement égales (Rdt 40 %). Ces composés sont inséparables par chromatographie. Leur structure est confirmée par le spectre de R. M. N. du mélange (qui permet aussi leur dosage). En particulier le spectre exclut la possibilité d'une double



liaison Δ-3 qui porterait deux protons éthyléniques couplés entre eux et l'intégration ne permet pas d'envisager la présence d'un carbure saturé.

2° La cétone saturée 5 (Rdt 17 %) : $C_{27}H_{38}O_2$, F 155-156° (méthanol), $[\alpha]_D^{20} - 73°$, $c = 0{,}625$ (dioxanne); infrarouge : $\nu_{C=O} = 1713\ cm^{-1}$ (CCl_4), dont la structure est démontrée par infrarouge et R. M. N. (pas de proton éthylénique).

La stéréochimie équatoriale du groupe *p*-méthoxybenzyle en 2, favorisée thermodynamiquement, est confirmée par le Dichroïsme Circulaire de 5 ($\Delta\varepsilon_{303} = + 0{,}5$).

Cette cétone est, par ailleurs, identique à la cétone obtenue par hydrogénation catalytique (palladium sur charbon) du produit de départ 2.

3° Un mélange de trois alcools (Rdt 43 %), difficiles à séparer et qu'on n'a pas étudié.

Les différentes hypothèses avancées sur le mécanisme de cette réaction rendent compte d'une façon satisfaisante des produits isolés : les composés éthyléniques 3 et 4 peuvent résulter de l'élimination d'un atome d'hydrogène par un carbocation intermédiaire du type de 6 et le produit

de départ 2 peut, d'autre part, subir dans le milieu réactionnel des réductions 1-2 ou 1-4, non suivies d'hydrogénolyse, conduisant à la cétone saturée 5 et au mélange d'alcools obtenu.

Le mélange des composés 3 et 4 facilement isolé des sous-produits plus polaires par simple filtration sur alumine, est ensuite ozonolysé dans le chlorure de méthylène en présence de pyridine ([11]). Après le traitement habituel le produit brut est chromatographié sur plaque d'alumine. On isole ainsi, à côté du cétoacide très polaire de coupure de 4 et d'anisaldéhyde, l'androstanone-2 7 cherchée (Rdt 24 %), dont les caractéristiques sont analogues à celles de la littérature ([1]) : $C_{19}H_{30}O$, F 122-123° (méthanol), $[\alpha]_D^{20} + 36°$, $c = 0{,}698$ (dioxanne), dichroïsme circulaire, $\Delta\varepsilon_{303} = +1{,}89$, $\Gamma = 39$ mμ, $c = 0{,}854$ (dioxanne); infrarouge : $\nu_{C=O} = 1718$ cm^{-1} (CCl_4); R. M. N. : en dehors du déplacement chimique des méthyles 18 et 19 dans $CDCl_3$, CCl_4, C_6H_6 et C_5H_5N [([4]), ([5])], on retrouve le dédoublement du pic du méthyle 19, déjà signalé ([12]), et dû à un couplage à longue distance (J = 1 Hz) avec l'hydrogène 1 α.

Cette synthèse, dont le rendement global est faible ne comporte que trois étapes et l'isolement des produits cherchés se fait sans difficulté. Elle est de plus applicable à la synthèse de céto-2 (5 β) stéroïdes, puisque la condensation du benzaldéhyde sur un céto-3 (5 β) stéroïde doit se faire en position 2 ([13]).

Si, comme on l'admet généralement [([7]), ([8]), ([9])], l'hydrogénolyse implique la formation d'un carbocation intermédiaire, le mauvais rendement de cette dernière étape, comparé à celui mentionné par Bridgeman, Jones, Meakins et Wicha, s'explique par une bien plus grande stabilité de la double liaison dans le cycle A que dans le cycle D, ce qui augmente la proportion en isomère non conjugué indésirable.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) J. E. Gurst et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5542.

(2) R. L. Clarke, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2626.

(3) J. E. Bridgeman, E. R. H. Jones, G. D. Meakins et J. Wicha, *Chem. Comm.*, 1967, p. 898.

(4) J.-C. Gramain, *Thèse de Doctorat*, Orsay, 26 juin 1967, C. N. R. S. « A. O. 1309 ».

(5) M. Fetizon, M. Golfier et J.-C. Gramain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(6) R. F. Nystrom et C. R. A. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2896.

(7) J. H. Brewster, H. O. Bayer et S. F. Osman, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 110.

(8) B. R. Brown et A. M. S. White, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3755.

(9) J. Broome, B. R. Brown, A. Roberts et A. M. S. White, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1406.

(10) D. H. R. Barton, F. Mc Capra, P. J. May et F. Thudium, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1297.

(11) J. M. Conia et P. Leriverend, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1078.

(12) N. S. Bhacca, J. E. Gurst et D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 302.

(13) R. O. Clinton, R. L. Clarke, F. W. Stonner, A. J. Manson, K. F. Jennings et D. K. Phillips, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2800.

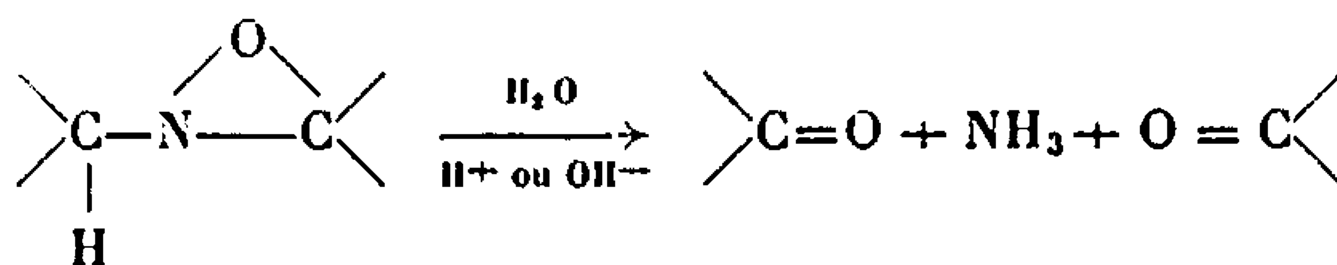
(*Laboratoire de Stéréochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *Synthèse partielle, à partir de la conessine, de dérivés stéroïdiques nor-18 cyano-13* β. Note (*) de MM. **Xavier Lusinchi** et **Pierre Milliet**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les synthèses de la nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α one-20 et de l'acétamido-17 β nor-18 cyano-13 β androstane-5 α ont été effectuées à partir de l'oxydo-18 (N) N-déméthyl conanine en utilisant la réactivité de cet oxaziranne en milieu alcalin. L'étude, sur ce même oxaziranne, de l'action de l'hydroxylamine, a montré que ce réactif est, en milieu neutre, un excellent agent de désoxygénation de cette fonction.

La nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α one-20, 4, a été préparée (2) à partir de l'imine stéroïdique 1, obtenue à partir de la conessine (3) par l'action de l'acide paranitroperbenzoïque qui conduit, successivement, à l'oxaziranne 2, puis à l'α-hydroxynitrone 3, cette dernière étant ensuite déshydratée en cétonitrile, 4. Si l'oxydation de l'imine conduisant à l'oxaziranne est une réaction très rapide réalisable sélectivement en présence de certaines fonctions sensibles aux peracides, l'oxydation de l'oxaziranne est notablement plus lente et les fonctions sensibles doivent être protégées pour éviter la formation de mélanges compliquant l'utilisation pratique de la réaction (4).

Une autre voie de synthèse, évitant cette deuxième oxydation, peut être cherchée à partir de l'oxaziranne 2 (2). Il a été, en effet, établi par Emmons qu'un oxaziranne possédant un hydrogène sur le carbone en α de l'azote réagit en présence d'un acide ou d'une base avec libération de deux fonctions carbonyles et d'une molécule d'ammoniac (5) :



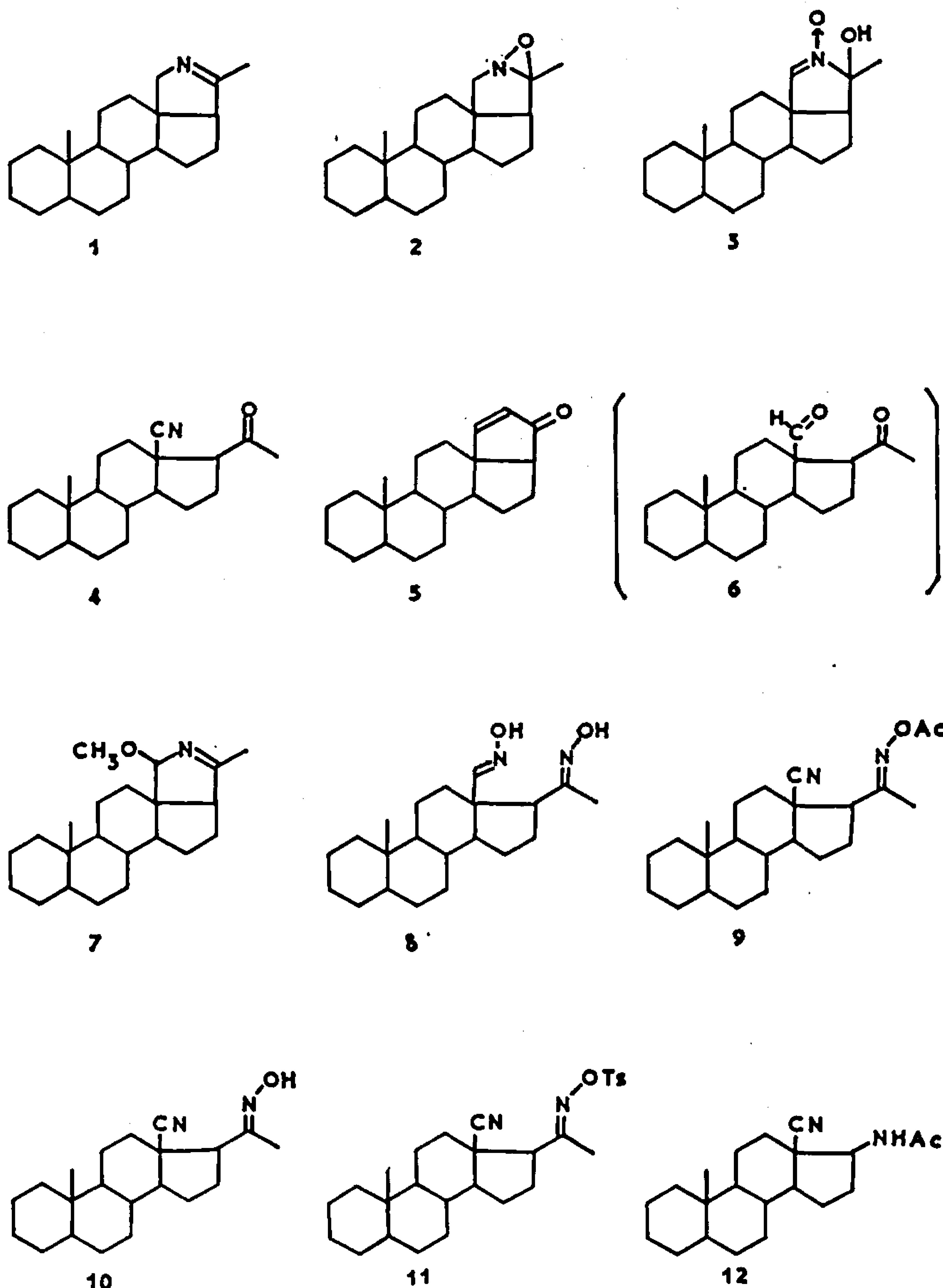
Cependant, dans le milieu acide ou basique de la réaction, les dérivés carbonylés libérés se condensent sur eux-mêmes ou entre eux pour conduire à des mélanges de dérivés d'aldolisation ou de crotonisation. Emmons a montré qu'il est possible d'éviter ces réactions secondaires en effectuant l'hydrolyse en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine qui « piège » les fonctions carbonyles libérées (5).

Une telle méthode, appliquée à l'oxaziranne 2, et en utilisant l'hydroxylamine pour capter les fonctions carbonyles libérées, permet d'envisager la préparation de la dioxime 8 et à partir de cette dernière du cétonitrile 4.

En fait, l'hydrolyse de l'oxaziranne 2, effectuée en milieu acide ou en milieu basique, en présence d'hydroxylamine, conduit à un mélange

de la dioxime 8 et de l'imine 1. L'hydroxylamine est donc capable de réduire la fonction oxaziranne en imine.

Cette réduction, très rapide, peut être utilisée pour préparer une imine à partir d'un oxaziranne en effectuant la réaction dans des conditions ne



permettant pas l'hydrolyse. Un excellent rendement est obtenu, par exemple, par action d'un excès d'hydroxylamine base dans la pyridine anhydre. Cette méthode peut donc concurrencer la désoxygénation par la triphénylphosphine dans l'éther ([6]).

La réactivité propre de l'hydroxylamine sur l'oxaziranne gênant l'obtention de la dioxime, l'étude de l'hydrolyse en milieu alcalin a été faite en l'absence de réactifs de la fonction carbonyle.

L'action de la potasse dans l'éthanol aqueux conduit à l'isolement de la cétone α-éthylénique 5, cyclo-18.21 prégnane-5 α ène-18.21 one-20, F 155°, $[\alpha]_D^{20}$ + 89° ($CHCl_3$, $c = 1{,}01$); ultraviolet (éthanol) $\lambda_{max} = 231$ mμ, $\varepsilon = 7\,500$. Ce produit résulte vraisemblablement d'une réaction de crotonisation de l'aldéhyde-cétone 6 intermédiairement libérée. Un composé de nature analogue a été obtenu par R. Pappo par oxydation chromique d'un dérivé de l'hydroxy-18 prégnanone-20 [7].

La même réaction, effectuée dans le méthanol aqueux, suit un autre cours. Le dérivé isolé, qui a conservé l'atome d'azote correspond à la structure 7, méthoxy-18 ξ N-déméthyl-conane-5 α ène-20 (N), F 114-115°, $[\alpha]_D^{20}$ − 68° ($CHCl_3$, $c = 1{,}06$).

Ce dérivé, 7, par action d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine dans la pyridine, conduit à la dioxime 8, dioximo-18.20 prégnane-5 α, F 216-217°, $[\alpha]_D^{20}$ + 18° ($CHCl_3$, $c = 0{,}95$).

Traité par l'anhydride acétique à chaud, cette dioxime conduit à l'oxime-nitrile acétylé 9, acétyl-oximo-20 nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α, F 157°, $[\alpha]_D^{20}$ − 33° ($CHCl_3$, $c = 1{,}04$). La fonction acétylée est ensuite hydrolysée par action de la soude dans le méthanol aqueux à reflux pour conduire à l'oxime-nitrile 10, identique au composé obtenu par action du chlorhydrate d'hydroxylamine dans la pyridine sur le cétonitrile 4 [2], oximo-20 nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α, F 218-219°, $[\alpha]_D^{20}$ − 9° ($CHCl_3$, $c = 1{,}06$).

L'oxime-nitrile 10 conduit, après hydrolyse acide de la fonction oxime en présence d'un mélange de formol et d'acétone, à la nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α one-20, 4, F 141°, $[\alpha]_D^{20}$ + 19° ($CHCl_3$, $c = 1{,}02$), identique au composé obtenu par déshydratation de l'α-hydroxynitrone 3, F 142°, $[\alpha]_D^{20}$ + 20° ($CHCl_3$, $c = 2$) [2].

Le même oxime-nitrile permet de passer de la série du prégnane à la série de l'androstane par application de la transposition de Beckmann. L'action de l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine conduit à une majorité de produits hydrosolubles [8]. Cependant, la réaction peut être effectuée en deux temps en préparant tout d'abord par action de deux moles d'acide tosylique dans la pyridine, le tosylate de l'oxime, 11, O-paratoluène-sulfonyl oximo-20 nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α, F 155-156°, $[\alpha]_D^{20}$ − 34° ($CHCl_3$, $c = 1{,}12$). La transposition est ensuite effectuée par action sur le tosylate de l'oxime, d'une solution de bicarbonate de sodium dans un mélange de dioxanne et d'eau pour conduire à l'acétamido-17 β nor-18 cyano-13 β prégnane-5 α, 12, F 222°, $[\alpha]_D^{20}$ − 104° ($CHCl_3$, $c = 1{,}06$).

Les différentes étapes de la préparation de l'oxime-nitrile 10, intermédiaire pour la synthèse de dérivés du prégnane et de l'androstane, ont pu être réalisées sans purification des produits intermédiaires avec un rendement global à partir de l'imine 1 de 72 % en produit final pur cristallisé.

La structure des composés décrits est établie sur leurs filiations chimiques, la conformité des analyses élémentaires et des données spectrales (infrarouge, ultraviolet et R. M. N.).

(*) Séance du 9 octobre 1967.
(1) Alcaloïdes stéroïdiques LXXII. Famille des Buxacées. D. Herlem, F. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 177.
(3) V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 4015.
(4) M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1566.
(5) W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5739.
(6) L. Horner et E. Jurgens, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2184.
(7) R. Pappo, U. S. P. n° 2.907.758.
(8) M.-M. Janot, P. Milliet, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 785.

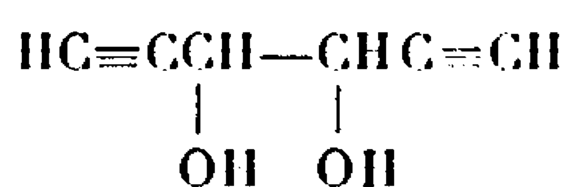
(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et les propriétés des hexadiyne-1.5 diols-3.4 diastéréoisomères.* Note (*) de MM. **Serge Holand**, **Roland Epsztein** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

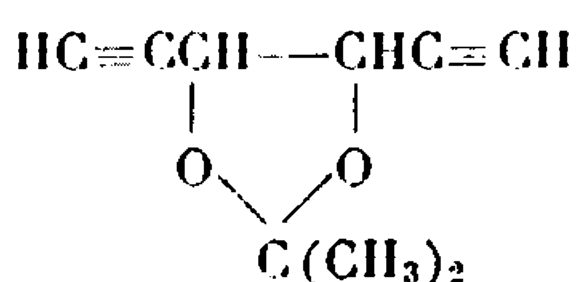
Les deux hexadiyne-1.5 diols-3.4 racémique et méso ont été préparés respectivement par condensation du bromure d'éthynylmagnésium avec le glyoxal et par réduction duplicative de l'aldéhyde propiolique.
L'isomère méso, ainsi que certains de ses dérivés de mono et disubstitution des fonctions acétyléniques, se cyclisent en milieu alcalin pour conduire à des composés furanniques.

Poursuivant nos recherches sur les α-glycols bisecondaires diacétyléniques RC≡CCH(OH)CH(OH)C≡CR (I) [(1), (2)], nous avons abordé une étude sur la synthèse et les propriétés des deux hexadiyne-1.5 diols-3.4 méso et racémique, premiers termes de cette série, à notre connaissance non encore décrits. Pour obtenir ces composés, nous avons comme précédemment fait appel aux deux méthodes de préparation connues : condensation des magnésiens acétyléniques avec le glyoxal (1) et réduction duplicative des aldéhydes α-acétyléniques (3). Par la première méthode, avec le monomagnésien de l'acétylène préparé selon Jones (4), nous avons obtenu le mélange des deux glycols diastéréoisomères (II), $É_{0}$ 112-116°, n_D^{20} 1,4940-1,4975. Le second mode de préparation, la réduction duplicative de l'aldéhyde propiolique, a conduit au composé méso (II*a*), F 101°.

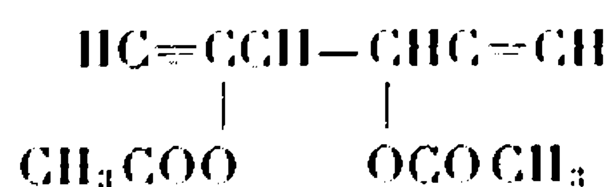
Nous avons alors cherché à séparer le mélange de glycols diastéréoisomères obtenu par condensation magnésienne. La chromatographie sur alumine des dioxolannes (III) que ce mélange fournit avec l'acétone, $É_{30}$ 95-98°, n_D^{20} 1,4510-1,4600, ne nous a jusqu'à présent pas donné de résultat.



(II)
(*a*) méso
(*b*) racémique



(III)
(*a*) méso ou *cis*
(*b*) racémique ou *trans*



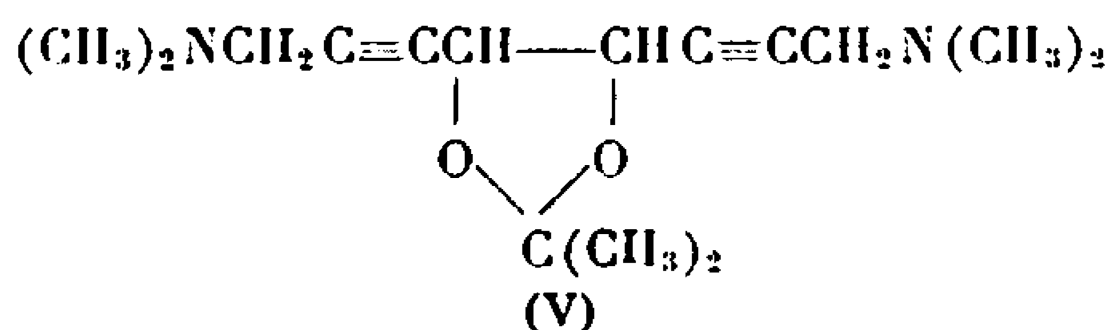
(IV)
(*a*) méso
(*b*) racémique

Nous avons cependant pu réaliser une séparation partielle par l'intermédiaire du mélange de diacétates (IV), $É_8$ 117-122°, n_D^{20} 1,4520-1,4575. Par recristallisation, dans le tétrachlorure de carbone, nous avons isolé environ 30 % de diacétate racémique (IV*b*), F 71,5-72°, qui, par saponification a donné le glycol racémique (II*b*). Ce produit n'a pu être obtenu à l'état pur. Cependant son spectre infrarouge est en accord avec la structure supposée.

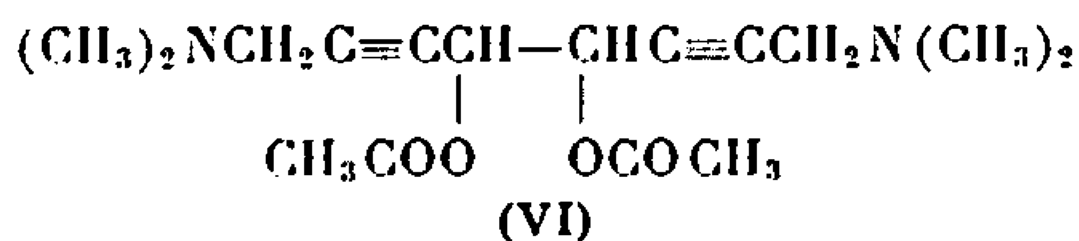
En présence de nickel de Raney, les hexadiynediols méso et racémique absorbent la quantité théorique d'hydrogène conduisant aux hexane-

diols-3.4 correspondants que nous avons caractérisés sous la forme de leurs dinitrobenzoates : méso F 190°; racémique F 168-169° [5].

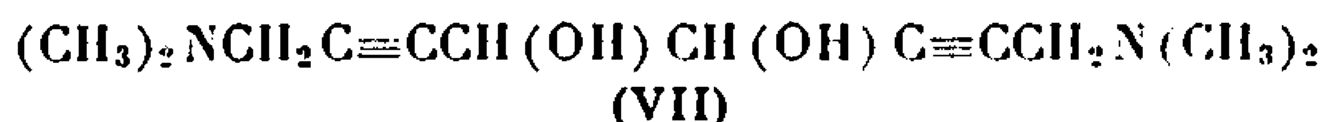
En possession de l'hexadiynediol méso pur, nous avons cherché à préparer quelques-uns de ses dérivés. En premier lieu, nous avons réalisé son aminométhylation. Cette opération a pu être effectuée aussi bien par l'intermédiaire de son dioxolanne acétonique (III*a*), $\acute{E}_{16}$ 84-85°, n_D^{20} 1,4600, que de son diacétate (IV*a*), F 47°. Nous avons ainsi obtenu, avec des rendements satisfaisants, respectivement le bisdiméthylamino-1.8 isopropylidènedioxy-4.5 octadiyne-2.6 (V), $\acute{E}_{0,8}$ 113-114°, n_D^{20} 1,4830, et le bisdiméthylamino-1.8 diacétoxy-4.5 octadiyne-2.6 (VI), F 67°. L'hydrolyse acide de (V) et la saponification de (VI) par le carbonate de potassium dans l'alcool méthylique ont conduit au diaminoglycol attendu, le bisdiméthylamino-1.8 octadiyne-2.6 diol-4.5 (VII), F 74-74°,5.



(V)



(VI)



(VII)

Nous avons également étudié l'allongement de la chaîne de l'hexadiynediol. Nous avons pu utiliser ici avantageusement la méthode de Gautier, Miocque et d'Engenières [6] qui permet d'alcoyler un alcool acétylénique vrai exclusivement sur le carbone acétylénique, en traitant son dérivé lithié par un halogénure d'alcoyle dans l'ammoniac liquide. Nous avons ainsi obtenu, en utilisant le bromure d'amyle comme agent alcoylant, le dérivé monosubstitué, l'undécadiyne-1.5 diol-3.4 érythro (VIII), F 62°, et le dérivé disubstitué, l'hexadécadiyne-6.10 diol-8.9 (I, $R = C_5H_{11}$) qui s'est révélé identique au produit de réduction duplicative de l'octyne-2 al [3].

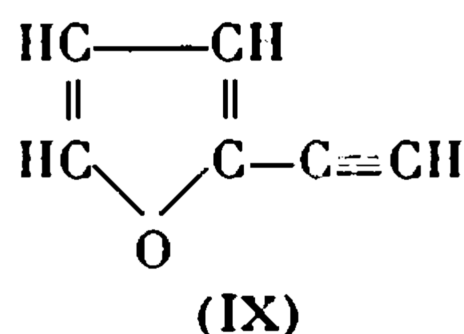


(VIII)

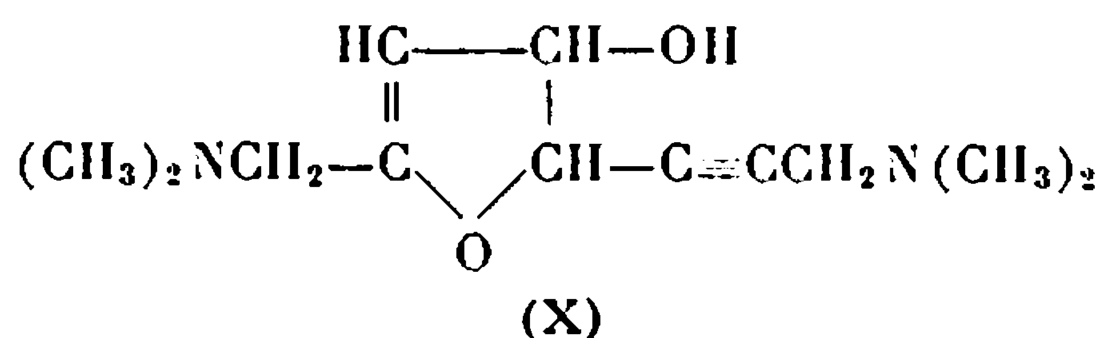
Nous avons ensuite examiné les possibilités de cyclisation en milieu alcalin offertes par les composés méso et érythro décrits. L'hexadiynediol (II*a*), chauffé en présence d'un équivalent de soude aqueuse, a fourni avec un rendement de 15 %, l'éthynyl-2 furanne (IX), É 105-105°,5, n_D^{20} 1,5045 [7], à côté de produits de polymérisation.

En ce qui concerne le diaminoglycol (VIII), il se cyclise aussi en milieu alcalin en donnant un dihydrofuranol acétylénique (X), $\acute{E}_{0,08}$ 125°,5, n_D^{20} 1,5010. Ce composé est plus stable que les dihydrofuranols ne contenant

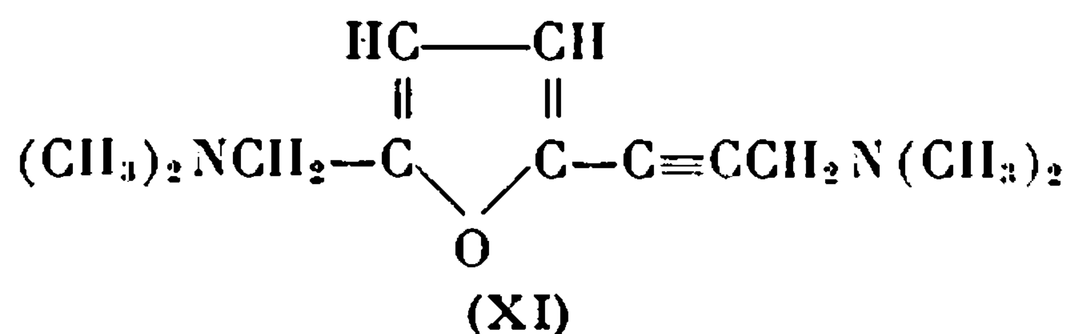
pas de groupements aminés, mais tout comme eux, il se transforme, en milieu acide, en composé furannique (XI), $É_{0,06}$ 87-88°,5, n_D^{20} 1,5190.



(IX)

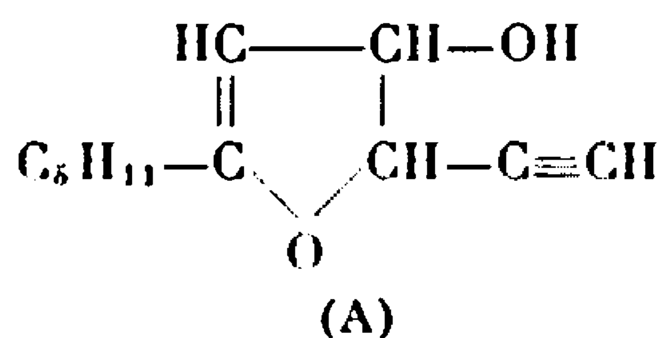


(X)

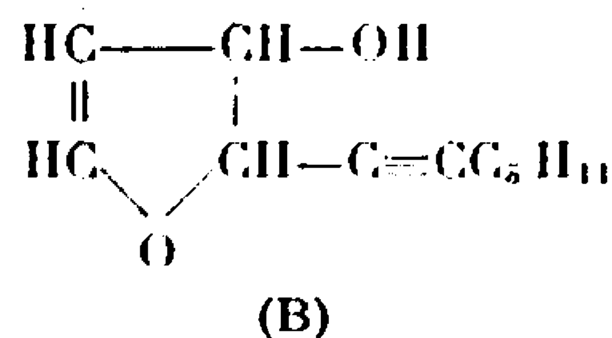


(XI)

Enfin, nous avons soumis au traitement alcalin le glycol (VIII) dont une seule des deux fonctions acétyléniques est disubstituée. Ce travail est en cours. Signalons cependant que nous avons obtenu ainsi un produit, $É_{0,05}$ 80-81°, n_D^{20} 1,4795-1,4820, dont le spectre infrarouge a montré qu'il possède, en plus des fonctions acétyléniques vrai et disubstitué et alcool déjà présentes dans le glycol de départ, une double liaison à 1667 cm^{-1}. La chromatograpbie en phase vapeur a permis de constater qu'on avait affaire à un mélange de deux produits, différents de la matière première, dans les proportions respectives de 65 et 35 %. Il était donc vraisemblable que la cyclisation avait donné les deux dihydrofuranols (A) et (B).



(A)



(B)

Cette étude est poursuivie. Nous cherchons, d'une part à confirmer la structure de (A) et (B), et, d'autre part, à purifier l'hexadiynediol racémique et à étudier ses réactions.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785; Pli cacheté n° 13.575 du 16 juillet 1965; I. Marszak, M. Koulkes, R. Epsztein et S. Holand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1895.

(2) S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1633; S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2876.

(3) L. Piaux et M. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.

(4) E. R. H. Jones, L. Skattebol et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.

(5) W. G. Young, S. J. Cristol et F. T. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1245.

(6) J. A. Gautier, M. Miocque et M. Duchon d'Engenières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1368.

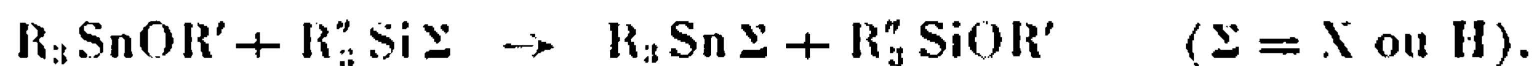
(7) C. Dufraisse, C. Moureu et J. R. Johnson, *Ann. Chim.*, 7, 1926, p. 14.

(Centre National de la Recherche scientifique et Institut National de Recherche chimique appliquée, Vert-le-Petit, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles réactions du chaînon* Sn—O—C *: échanges avec des dérivés alcoxylés du silicium ou du germanium et des composés siliciés α-fonctionnels.* Note (*) de MM. **Michel Pereyre, Bernard Bellegarde** et **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés alcoxy- et énoxysiliciés ainsi que les alcoxygermanes réagissent avec le méthoxytributylétain et conduisent aux produits correspondant à l'échange des fonctions alcoxyles ou énoxyles. De la même manière, en solution dans le diméthyiformamide, le méthoxytributylétain conduit aux nitriles et esters α-stanniques, avec d'excellents rendements, à partir des nitriles et esters α-siliciés.

Nous avons récemment décrit les réactions d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les halogéno-[(1), (2)] et hydrogénosilanes [(2), (3), (4), (5)] :



$$R_3SnOR' + R''_3Si\Sigma \rightarrow R_3Sn\Sigma + R''_3SiOR' \qquad (\Sigma = X \text{ ou } H).$$

Nous rapportons ci-dessous la généralisation de ce type de substitution de la liaison Sn—O—C par des dérivés alcoxylés organométalliques (alcoxysilanes, alcoxygermanes, énoxysilanes) et par des composés organosiliciés α-fonctionnels (nitriles et esters α-siliciés).

Pour chaque type de réactifs, nous présenterons un ou plusieurs exemples des échanges observés. Le choix des groupements R′ et R″ est lié à la possibilité d'éliminer par distillation l'alcoxysilane (ou germane) formé. Dans ces conditions les réactions ont lieu avec de très bons rendements; nous avons pour cela utilisé le méthoxytributylétain et des dérivés triméthylsiliciés (ou germaniés) employés en très léger excès. On obtient également d'excellents résultats en chauffant les réactifs en solution dans le diméthylformamide; dans ce cas, on n'effectue la distillation du produit léger qu'à la fin du temps de chauffage.

Action des alcoxytrialkylsilanes ou germanes et des énoxysilanes sur le méthoxytributylétain. — La réaction a lieu suivant



$$R_3SnOR' + R''_3MOR''' \rightarrow R_3SnOR''' + R''_3MOR' \qquad (M = Si \text{ ou } Ge).$$

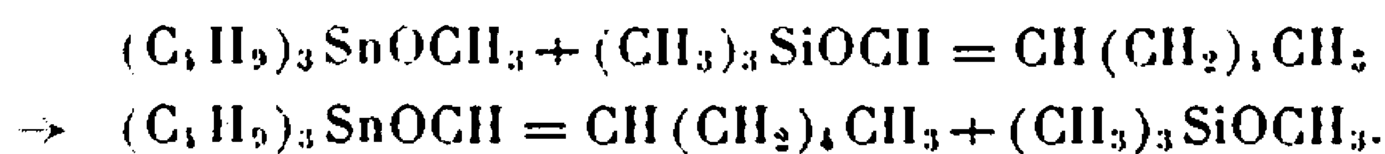
Le n-butoxytriméthylsilane chauffé à 145° pendant 40 h avec le méthoxytributylétain conduit au méthoxytriméthylsilane avec un rendement de 77 % ($\acute{E}_{782}$ 57-58°; n_D^{20} 1,3674; d_4^{20} 0,758), et au *n*-butoxytributylétain (6) (Rdt 83 %) ($\acute{E}_2$ 130-131°; n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 1,077).

De la même manière, le méthoxytributylétain et le *cyclohexoxytriméthylsilane*, après 48 h de chauffage à 170°, permettent d'obtenir le méthoxytriméthylsilane et le cyclohexoxytributylétain avec un rendement de 76 % ($\acute{E}_{0,2}$ 117°; n_D^{20} 1,4832; d_4^{20} 1,106). A partir du *phénoxytriméthylsilane* (14 h à 180°) on obtient le phénoxytributylétain avec un rendement de 85 % ($\acute{E}_{0,6}$ 137-139°; n_D^{20} 1,5169; d_4^{20} 1,161).

Enfin, par chauffage à 190°, pendant 5 h, d'un mélange de *cyclohexoxytriméthylgermane* et de méthoxytributylétain, on obtient le méthoxytriméthylgermane avec un rendement de 77 % ($É_{760}$ 87-89°; n_D^{20} 1,4020; d_4^{20} 1,081) et le cyclohexoxytributylétain (86 %).

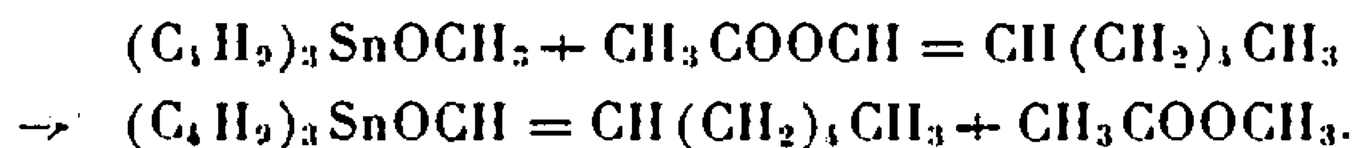
Les énoxysilanes, qui peuvent être préparés par action des halogénosilanes sur des dérivés énoxystanniques [(1), (2), (3)] ou sur des cétones α-stanniques (7), réagissent de la même façon.

Ainsi, en chauffant pendant 4 h à 180° un mélange de méthoxytributylétain et d'un très léger excès d'(*heptène*-1 *oxy*-1) *triméthylsilane*, on obtient le méthoxytriméthylsilane (93 %) et un dérivé à structure énoxystannique [à l'exclusion de l'aldéhyde α-stannique isomère (3)] : l'(heptène-1 oxy-1) tributylétain, avec un rendement de 86 % ($É_{1,2}$ 148°; n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 1,071), selon



$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3SiOCH = CH(CH_2)_4CH_3$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_3SnOCH = CH(CH_2)_4CH_3 + (CH_3)_3SiOCH_3.$$

Il faut remarquer que nous avons déjà isolé le même dérivé énoxystannique par une réaction analogue : échange des fonctions alcoxyles entre le méthoxytributylétain et un ester d'énol, l'acétoxy-1 heptène-1 [(3), (8)] :



$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CH_3COOCH = CH(CH_2)_4CH_3$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_3SnOCH = CH(CH_2)_4CH_3 + CH_3COOCH_3.$$

Action des composés siliciés α-fonctionnels sur le méthoxytributylétain. — Nous avons envisagé le cas des nitriles et des esters α-siliciés; ces composés proviennent de la réaction des halogénosilanes avec les nitriles (9) et esters α-stanniques (10) et sont bien connus pour la grande réactivité de leur liaison silicium-carbone de la chaîne fonctionnelle, comparable à celle de la liaison Si-O-C. Cette particularité nous permettait d'envisager la possibilité d'échange avec le méthoxytributylétain.

Dans le cas des nitriles, on n'observe pas de réaction par simple chauffage des réactifs; par contre, en solution dans le diméthylformamide, l'échange a lieu avec un excellent rendement et conduit aux nitriles α-stanniques :

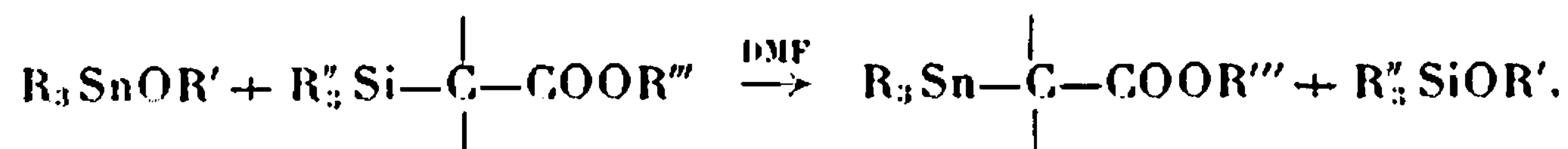


$$R_3SnOR' + R''_3Si{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CN \xrightarrow{DMF} R_3Sn{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CN + R''_3SiOR'.$$

Ainsi, l'*α-triméthylsilylacétonitrile*, porté à 170° pendant 14 h en présence de méthoxytributylétain et de diméthylformamide, conduit au méthoxytriméthylsilane (74 %) et à l'α-tributylstannylacétonitrile ($É_{0,2}$ 119°; n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,151), avec un rendement de 78 %.

Dans les mêmes conditions, à partir de l'*α-triméthylsilylbutyronitrile*, on obtient l'α-tributylstannylbutyronitrile avec un rendement de 81 % ($É_{0,5}$ 132-134°; n_D^{20} 1,4912; d_4^{20} 1,119).

Les esters α-siliciés réagissent d'une manière analogue :



$$R_3SnOR' + R''_3Si-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOR''' \xrightarrow{DMF} R_3Sn-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOR''' + R''_3SiOR'.$$

Par exemple, un mélange d'*α-triméthylsilylacétate d'éthyle* et de méthoxytributylétain, porté à 170° pendant 14 h dans le diméthylformamide, conduit après distillation au méthoxytriméthylsilane et l'α-tributylstannylacétate d'éthyle ($É_{0,6}$ 120°; n_D^{20} 1,4741; d_4^{20} 1,121). Ce dernier composé, obtenu avec un rendement de 82 %, est exempt d'un éventuel isomère à structure O-stannique.

En conclusion, nous avons montré qu'il est très facile de réaliser l'échange des fonctions alcoxyles ou énoxyles entre un alcoxytriorganoétain et des composés alcoxylés ou énoxylés d'un élément de la colonne IV B. De plus, la très grande réactivité de la liaison silicium-carbone dans les nitriles et les esters α-siliciés permet d'observer une réaction du même ordre.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) J. C. Pommier, M. Pereyre et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6397.

(2) B. Bellegarde, M. Pereyre et J. Valade, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 340.

(3) B. Bellegarde, *Thèse* 3e *Cycle*, Bordeaux, 1967.

(4) B. Bellegarde, M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3082.

(5) Dans le cas des hydrogénosilanes, quelques résultats ont également été rapportés, indépendamment des nôtres : K. Itoi et S. Kumano, *J. Chem. Soc. Japan*, Ind. Chem. Sect., 70, 1967, p. 82; K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organometallic Chem.*, 10, 1967, p. 81.

(6) Les analyses, spectres infrarouge ou de résonance magnétique nucléaire de tous les produits décrits dans cette Note sont en accord avec les structures proposées.

(7) Y. I. Baukov, G. S. Burlachenko et I. F. Lutsenko, *J. Organometallic Chem.*, 3, 1965, p. 478.

(8) M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn et J. Valade, *J. Organometallic Chem.*, 1967 (sous presse).

(9) M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1204.

(10) G. S. Burlachenko, B. N. Khasapov, L. I. Petrovskaya, Y. I. Baukov et I. F. Lutsenko, *Zh. Obsch. Khim.*, 36, 1966, p. 512.

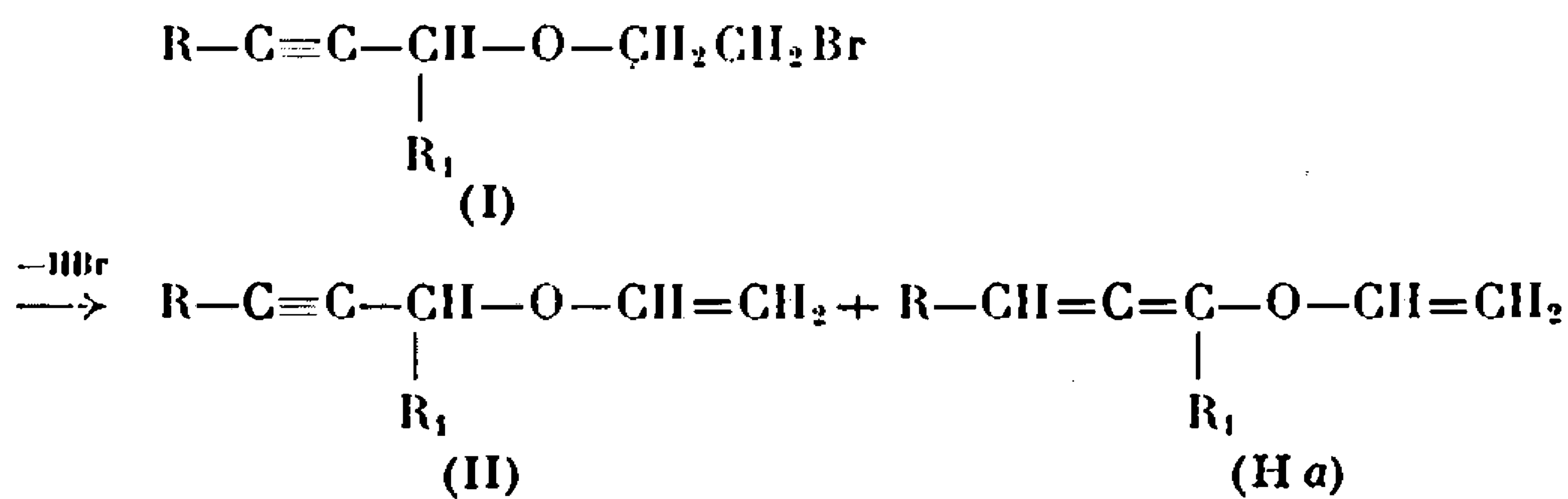
(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'aldéhydes β-alléniques à partir d'éthers vinyl-propargyliques.* Note (*) de MM. **Pierre Cresson** et **Martial Atlani**, présentée par M. Henri Normant.

On propose une synthèse générale d'éthers vinyl-propargyliques. Ceux-ci subissent par chauffage une transposition du type Cope-Claisen et conduisent aux diénals correspondants.

L'un de nous avait récemment décrit (1) une synthèse d'éthers vinyl-propargyliques variés, à partir de Grignards acétyléniques et d'éthers α-chlorés β'-bromés, ces derniers obtenus aisément à partir de la bromhydrine du glycol.

Les éthers (I) conduisent (2), par perte d'hydracide, aux dérivés (II) généralement accompagnés de leur isomère allénique (II *a*) :



En modifiant les conditions opératoires, nous obtenons les éthers (II) purs, exempts d'allène, bien caractérisés par leurs spectres infrarouge et R. M. N. Les résultats des microanalyses sont excellents et seront publiés par ailleurs.

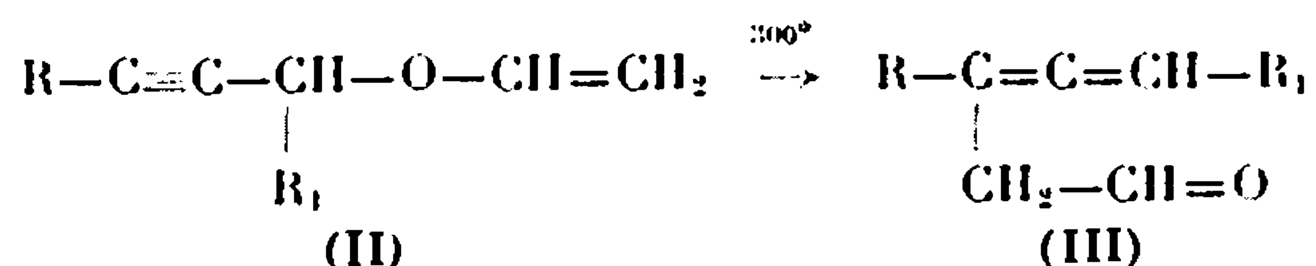
TABLEAU I.

Éthers II.

R.	R₁.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D.	Litt.
H	H	C_5H_6O	53/290	^{25}1,4278	(2), (3)
H	CH_3	C_6H_8O	39/100	^{23}1,4192	(2), (4)
CH_3	H	C_6H_8O	58/60	^{22}1,4467	–
CH_3	CH_3	$C_7H_{10}O$	54/82	^{21}1,4416	–
C_2H_5	H	$C_7H_{10}O$	51/28	^{21}1,4456	–
C_2H_5	CH_3	$C_8H_{12}O$	53/26	^{21}1,4405	–
C_6H_5	H	$C_{11}H_{10}O$	55/0,05	^{23}1,5560	–
C_6H_5	CH_3	$C_{12}H_{12}O$	53/0,05	^{21}1,5430	–

Les termes (I) sont obtenus avec des rendements supérieurs à 80 %. Le passage de (I) à (II) se fait avec un rendement de l'ordre de 40 à 70 % pour les premiers termes et de 70 à 80 % pour les termes $R = C_6H_5$. Ce mode de synthèse des éthers vinyl-propargyliques apparaît donc intéressant, en regard des autres moyens proposés [(1), (2)].

Les éthers (II), chauffés pendant un temps très court à une température de l'ordre de 300°C, subissent une transposition du type Cope-Claisen, en conduisant aux diénals (III) :



La transformation est pratiquement quantitative et nous obtenons les termes (III), suivant nos conditions expérimentales, avec une pureté de 92 à 97 %, l'impureté, soit 3 à 8 %, étant constituée par le terme (II) non transposé.

Cette détermination a été effectuée par chromatographie en phase vapeur et analyse des spectres R. M. N.

TABLEAU II.

Aldéhydes III.

R.	R_1.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D.
H	H	C_5H_6O	64/120	^{27}1,4585
H	CH_3	C_6H_8O	64/42	^{19}1,4689
CH_3	H	C_6H_8O	62/65	^{21}1,4610
CH_3	CH_3	$C_7H_{10}O$	63/38	^{22}1,4638
C_2H_5	H	$C_7H_{10}O$	66/43	^{21}1,4620
C_2H_5	CH_3	$C_8H_{12}O$	65/20	^{23}1,4623
C_6H_5	H	$C_{11}H_{10}O$	63/0,05	^{26}1,5762
C_6H_5	CH_3	$C_{12}H_{12}O$	70/0,05	^{23}1,5718

Dans les premiers essais ([1]) la transposition était réalisée sur coton de verre, comme plusieurs auteurs l'avaient décrit [*voir* ([3]) et ([4]) dans ([1])].

Nous obtenions alors les termes (III) régulièrement accompagnés de leur isomère diénique (III *a*) :



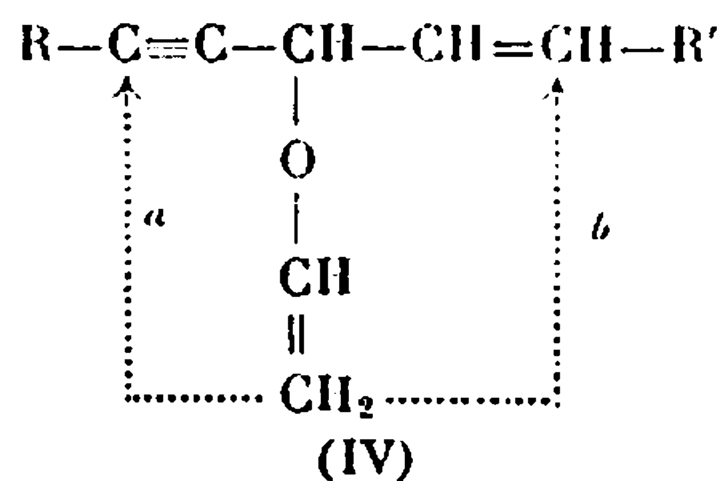
Un travail récent de Black et Landor ([3]) a confirmé ces premiers résultats.

La proportion de (III *a*) était de 10 à 30 % suivant les substituants. Nous avons constaté qu'en supprimant la laine de verre, les termes (III) étaient obtenus absolument purs (tableau II), sans trace de diénique conjugué, facile à déceler en infrarouge et ultraviolet [([1]), ([3])].

Il est raisonnable de songer à une prototropie causée par la silice du coton de verre et accélérée par la température.

L'énergie sollicitée par l'état de transition cyclique [([1]), ([3])], dans le passage de (II) à (III), semble plus importante qu'une série vinyl-allylique. Si un système tel que (IV) peut choisir entre une isomérisation vinyl-

propargylique (*a*) et vinyl-allylique (*b*) c'est cette dernière qui interviendra ([4]).



Le passage de (III) à (III *a*) paraissant aisé, nous avons voulu voir si la basicité de certains solvants tels que le DMSO ou le HMPT était suffisante selon Gaudemar ([5]) pour réaliser cette transformation.

Même à 55°, le DMSO montre un pouvoir isomérisant très faible. Par contre, à la même dilution (aldéhyde : 1, solvant : 2) le HMPT provoque 50% de transformation après 2 jours de contact.

Dans les deux cas, une traces de potasse sèche rend la prototropie quantitative, à la température ordinaire.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

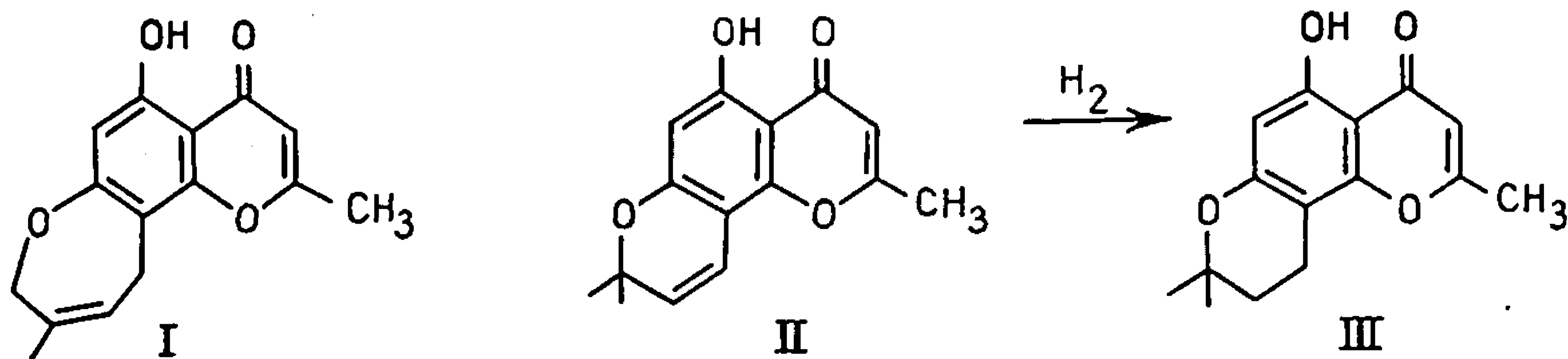
([1]) P. Cresson, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1707.
([2]) D. K. Black et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5225.
([3]) D. K. Black et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6784.
([4]) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.
([5]) S. Queroix-Travers et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 355.

(Laboratoire de Synthèse organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Synthèse de l'alloptaeroxyline, chromone naturelle de* Ptæroxylon obliquum. Note (*) de Mme CHRISTIANE MERCIER, M. CHARLES MENTZER † (1) et Mlle DENISE BILLET, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les auteurs décrivent une synthèse de l'alloptaeroxyline, chromone naturelle extraite récemment de *Ptæroxylon obliquum* (Thunb.). Ce produit a été obtenu par déshydrogénation de l'isohétéropeucénine, elle-même préparée aisément par condensation thermique entre le dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanne et l'acétylacétate d'éthyle.

Au cours d'une étude sur la classification des Ptaeroxylacées, Dean et Taylor (2) ont isolé, du bois de *Ptæroxylon obliquum* (Thunb.), variété de Lushoto (Tanyanyika), deux nouvelles chromones : la ptaeroxyline (I) et l'alloptaeroxyline (II). La structure de cette derniere fut établie par ces mêmes auteurs (2) qui hydrogénèrent l'alloptaeroxyline (II) en isohétéropeucénine (III), chromone synthétisée et décrite antérieurement par Bolleter, Eiter et Schmid (3).

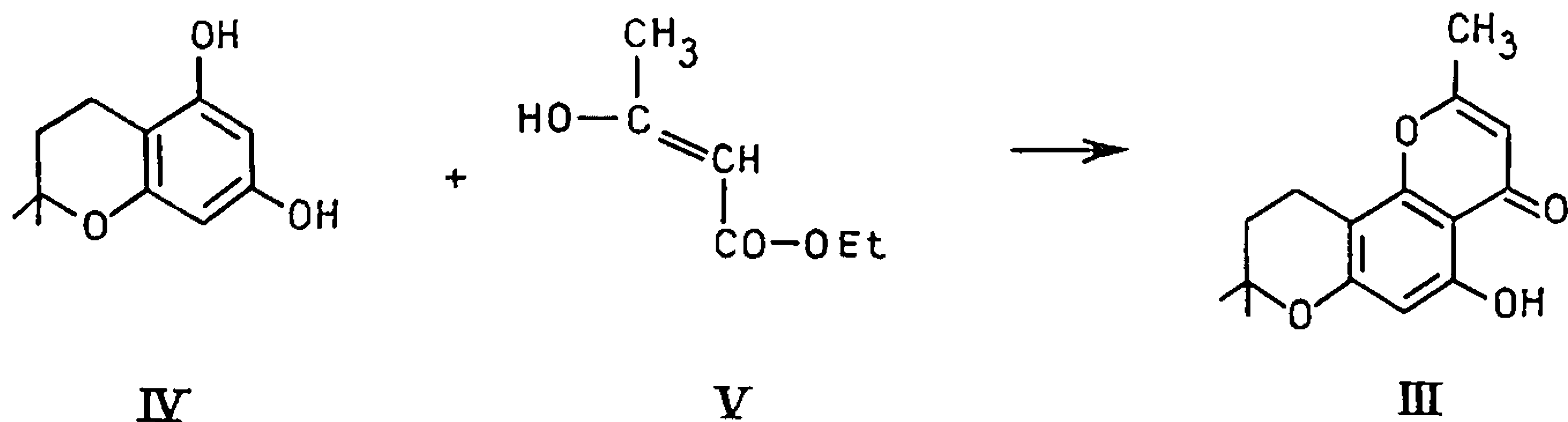


L'isohétéropeucénine a été obtenue, par ces auteurs, par réaction entre le bromure de γ, γ-diméthylallyle et le monosel de sodium en 7 de la dihydroxy-5.7 chromone.

Dans le cadre du travail de l'un de nous (4) sur la synthèse de nouveaux composés hétérocycliques dérivés du diméthyl-2.2 chromanne, nous avons pensé appliquer la méthode de condensation thermique non catalysée (5) pour aboutir à des molécules du type (III) et nous avons condensé le dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanne (IV) [obtenu par réduction de Clemmensen (6) de la chromanone correspondante (7)] avec l'acétylacétate d'éthyle (V). La condensation thermique d'un phénol avec un alcoylacétate d'éthyle peut donner soit des chromones, soit des coumarines, soit le mélange des deux (5). Dans notre cas la réaction a donné naissance à un mélange de chromones et de coumarines, dont il a été possible de distinguer six produits décelés par chromatographie sur couche mince : trois chromones et deux coumarines ont pu être séparées par chromatographie sur colonne ou cristallisations répétées.

Parmi ces produits, nous avons isolé l'isohétéropeucénine (III), insoluble dans la soude et donnant une coloration rouge violette avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique.

La structure de ce composé a été établie par son analyse, son point de fusion et ses spectres ultraviolet, infrarouge et R. M. N. L'isohétéropeucénine (III) a ensuite été déshydrogénée en alloptaeroxyline (II) par traitement de son dérivé acétylé par la N-bromosuccinimide. Cette méthode avait déjà été utilisée par Jefferson et Scheinmann (*) pour déshydrogéner la dihydrojacareubine en jacareubine, chromanoxanthone naturelle, mais n'avait encore jamais été appliquée à des chromanochromones.



Dans ce cas, nous n'avons isolé ni le dérivé bromé intermédiaire, ni le dérivé acétylé déshydrogéné. Le traitement par la N-bromosuccinimide de l'isohétéropeucénine acétylée provoque, en une seule étape, la déshydrogénation du noyau chromanne en chromène et la désacétylation pour donner l'alloptaeroxyline (II).

Nous avons pu identifier cette substance, grâce à l'envoi d'un échantillon d'Alloptæroxyline naturelle dû au Professeur Dean. Les deux produits, donnent la même tache sur chromatoplaque, présentent un point de fusion identique qui n'est pas abaissé par le mélange; les spectres ultraviolet et infrarouge sont superposables. Au point de vue R. M. N. le déplacement du singulet, de $\tau = 8{,}62$ (6 H)*s* pour l'isohétéropeucénine à $\tau = 8{,}54$ (6 H)*s* pour l'alloptaeroxyline, est dû à l'apparition de la double liaison dans le noyau chromanne. De plus les deux protons de la double liaison sont couplés et donnent des signaux à $\tau = 4{,}54$ (1 H)*d* et à $\tau = 3{,}28$ (1 H)*d* ($j = 10$ c/s).

L'isolement des autres chromones et coumarines, produites au cours de la condensation, fait l'objet de la thèse de l'un de nous (⁴) et sera décrit en détail dans une prochaine publication. Les spectres R. M. N. sont dus à M. Massicot.

Partie expérimentale. — *Isohétéropeucénine* (III). — Un mélange de 8,7 g de dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanne (IV) et de 10 g d'acétylacétate d'éthyle (V) est chauffé sous azote pendant 18 h à 155° dans un appareil muni d'un déflegmateur permettant à l'alcool et à l'eau de s'éliminer au fur et à mesure de leur libération. Après lavages à la soude à 1 %, à l'eau et recristallisation dans l'éthanol, on isole 405 mg d'isohétéro-

peucénine sous forme d'aiguilles jaune pâle. Rdt 3,52 %; F 244° (bloc) (litt. 239,5-240,5°). Analyse : calculé %, C 69,21; H 6,20; trouvé %, C 69,15; H 6,28. Spectre ultraviolet : λ_{max}(EtOH) = 207, 258 et 296 mμ [litt. ([2]), λ_{max}(EtOH) = 206, 258 et 296 mμ]. Spectre infrarouge (CCl_4) : ν_{max} = 3 060 cm^{-1} (OH chélaté) et 1 665 cm^{-1} (C=O); R. M. N. (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

R. M. N. Référence interne : tétraméthylsilanne; solvant : $CDCl_3$.

	Isohétéropeucénine.	Isohétéropeucénine acétylée.	Alloptaeroxyline.
gem-diméthyle	8,62 (6 H) *s*	8,63 (6 H) *s*	8,54 (6 H) *s*
—CH_2	8,15 (2 H) *t*	8,16 (2 H) *t*	–
	7,22 (2 H) *t*	7,20 (2 H) *t*	–
—CH (chromène)	–	–	4,54 (1 H) *d*
			3,28 (1 H) *d*
Méthyle	7,62 (3 H) *s*	7,69 (3 H) *s*	7,64 (3 H) *s*
Acétyle	–	7,53 (3 H) *s*	–
H (chromone)	3,95 (1 H) *s*	4,06 (1 H) *s*	3,99 (1 H) *s*
H (aromatique)	3,75 (1 H) *s*	3,54 (1 H) *s*	3,78 (1 H) *s*
OH chélaté	2,53 (1 H) *s*	–	2,81 (1 H) *s*

Isohétéropeucénine acétylée. — Obtenue par chauffage à l'ébullition, pendant 4 h, de l'isohétéropeucénine en solution dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu. Le dérivé acétylé, après recristallisation dans l'éthanol, se présente sous forme de longues aiguilles blanches brillantes. F (dimorphisme) 140°; 156-157°. Analyse : calculé %, C 67,54; H 6,00; trouvé %, C 67,24; H 6,07. Spectre ultraviolet : F 140°, λ_{max}(EtOH) = 226, 244, 251 et 292 mμ; F 156-157°, λ_{max}(EtOH) = 227, 245, 252 et 292 mμ. Spectre infrarouge : F 140°, ν_{max}(KBr) = 1760 (OAc), 1640 (C=O) cm^{-1}; F 156-157°, ν_{max}(KBr) = 1770 (OAc), 1650 (C=O) cm^{-1}; R. M. N. (*voir* tableau I).

Alloptaeroxyline (II). — Un mélange de 237 mg d'isohétéropeucénine acétylée et 130 mg de N-bromosuccinimide est chauffé 16 h à l'ébullition, dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'une trace de peroxyde de benzoyle. La solution est filtrée et le précipité lavé au tétrachlorure de carbone. Le solvant est chassé sous vide et le résidu, lavé à l'eau, séché, repris par le minimum de tétrachlorure de carbone, chromatographié sur silicagel, est élué par du cyclohexane avec des quantités croissantes de chloroforme. L'alloptæroxyline est obtenue dans les premiers éluats, tandis que les fractions suivantes contiennent de l'isohétéropeucénine acétylée. Après évaporation du solvant des fractions contenant l'alloptaeroxyline et recristallisation dans le méthanol, on isole (II) sous forme d'aiguilles jaune citron donnant une coloration verte avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique, F 156° (éch. Dean 156°) (bloc). Spectre utraviolet : λ_{max}(EtOH) = 210.

264 et 344 mμ; échantillon de Dean = 210, 264 et 344 mμ. Spectre infrarouge : $\nu_{max}(CCl_4)$ = 3 060 (OH chélaté), 1660 (C=O) cm^{-1}; R. M. N. (*voir* tableau I).

(*) Séance du 2 octobre 1967.

(1) Avant la fin de ce travail est malheureusement survenue la mort du Professeur C. Mentzer qui en fut l'instigateur.

(2) F. M. Dean et D. A. H. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 114.
(3) A. Bolleter, K. Eiter et H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 186.
(4) C. Mercier, *Thèse de Doctorat ès sciences* (à paraître).
(5) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.
(6) N. Bridge, R. G. Heyes et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 279.
(7) M. Miyano et M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 397-402.
(8) A. Jefferson et F. Scheinmann, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 175.

(*Laboratoire de Phytochimie
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue de Buffon, Paris 5e.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la constante d'association apparente des complexes pyridine-alcool et pyridine-eau par une méthode de spectroscopie de vibration en Raman.* Note (*) de MM. **Jacques Rouvière** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les mélanges binaires pyridine-alcool et pyridine-eau, le spectre de vibration de la pyridine est modifié. Quelques bandes de vibrations sont dédoublées. L'une des composantes appartient à la pyridine libre restante à l'équilibre, l'autre au complexe d'addition « pyridine donneur » [(1), (2)].

Nous avons effectué par spectroscopie Raman des mesures d'intensité sur la bande ν_1 (type A_1) dite de pulsation du cycle de la pyridine, située à 990 cm^{-1} car c'est sur cette bande que le dédoublement est le plus net (*fig.* 1 et 2).

Nous définissons la constante d'association apparente du mélange binaire :

$$K_a = \frac{C_C}{C_D \times C_A},$$

où C_A, C_D et C_C sont les concentrations respectives en moles par litre, de pyridine libre, de donneur et du complexe d'addition pyridine-donneur à l'équilibre.

Nous évaluons les aires relatives aux composantes par une méthode de pesée. Nous avons tracé l intensité intégrée de la bande ν_1 de la pyridine en fonction de la concentration exprimée en moles par litre de pyridine dans l'hexane normal. Avec le *n*-hexane, on trouve une droite passant par l'origine qui est représentée par la relation

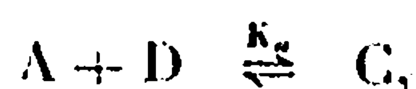
$$I = k(C).$$

Nous considérons deux cas :

a. le donneur ne possède qu'un hydrogène susceptible de fournir une liaison avec la pyridine;

b. le donneur possède deux hydrogènes.

a. Association pyridine-monoalcool :



$$A + D \overset{K_a}{\rightleftharpoons} C,$$

A, l'accepteur, est la pyridine; D, le donneur, est un monoalcool.

Soient C_a et C_d les concentrations en pyridine et alcool au départ.

Nous déterminons C_A, concentration en pyridine libre à l'équilibre, en portant la valeur pondérale de l'aire de cette courbe sur la droite étalon pyridine-hexane.

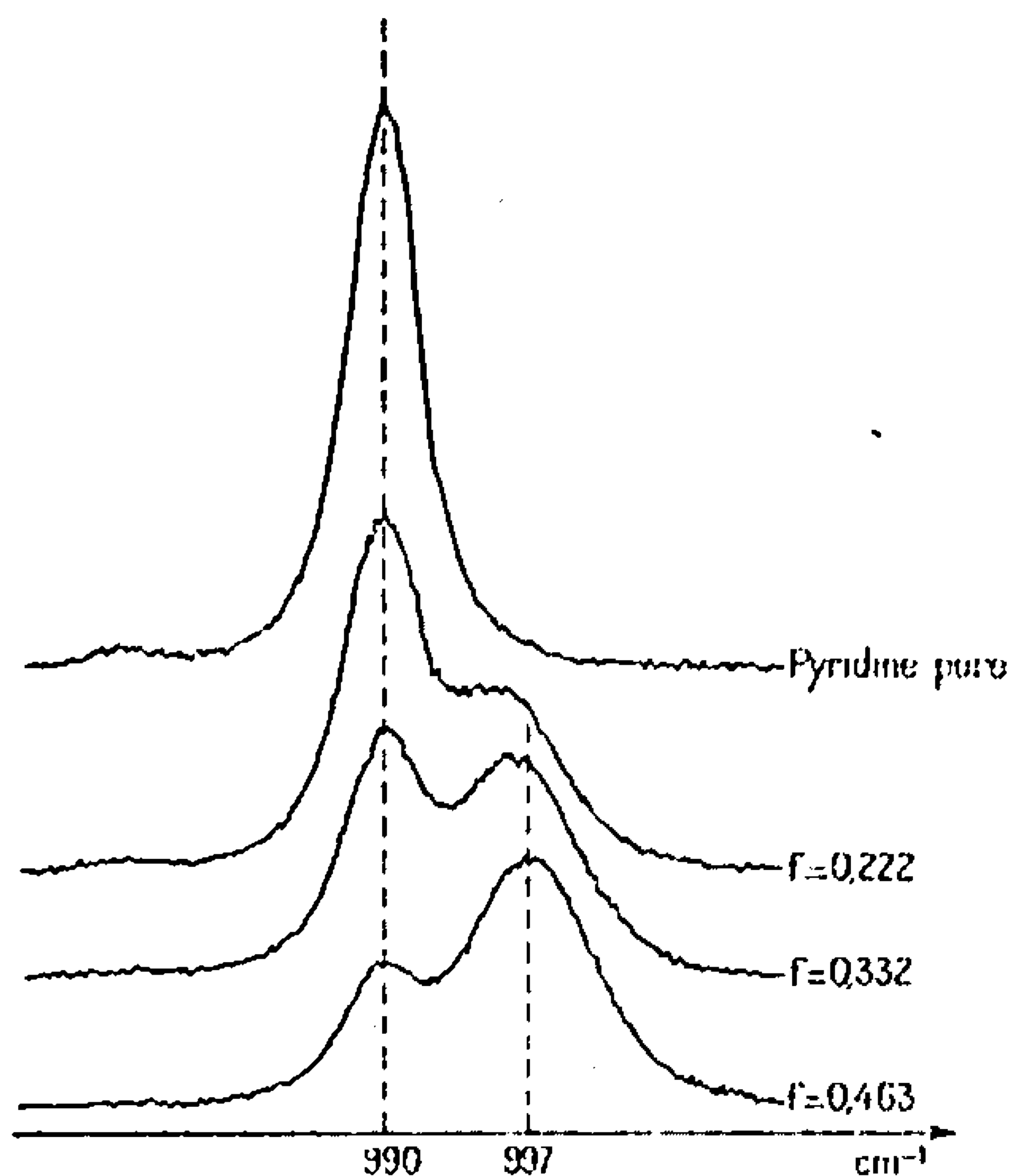


Fig. 1.

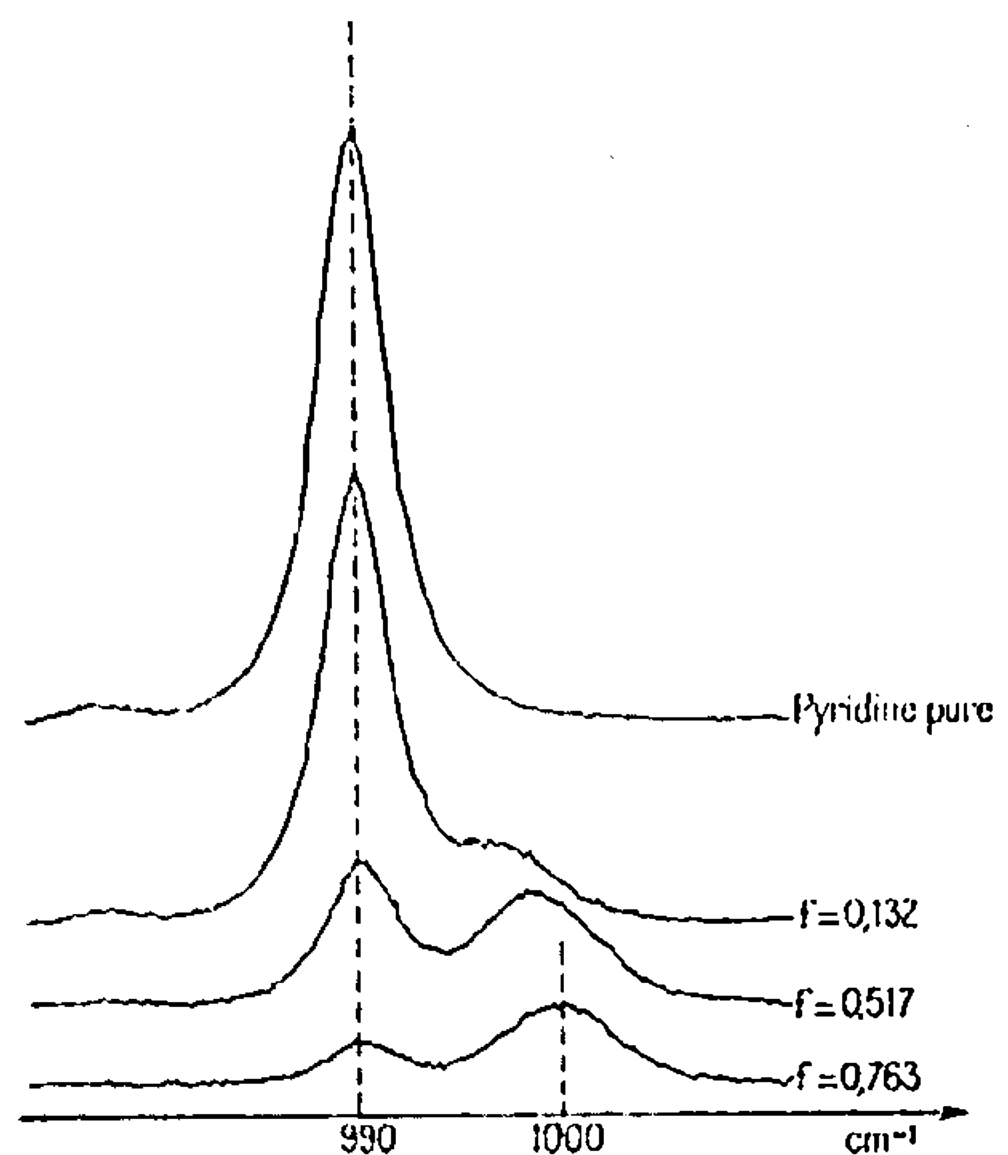


Fig. 2.

Fig. 1. — Dédoublement de la bande de « pulsation du cycle » en Raman pour des solutions pyridine-eau à diverses fractions molaires en eau.

Fig. 2. — Dédoublement de la bande de « pulsation du cycle » en Raman pour des solutions pyridine-propanol à diverses fractions molaires en alcool.

La valeur de la concentration en complexe C_C est

$$C_C = C_a - C_A$$

et la valeur de la concentration en donneur à l'équilibre C_D :

$$C_D = C_d - (C_a - C_A).$$

Donc

$$K_a = \frac{C_C}{C_A \times C_D} = \frac{C_a - C_A}{C_A \times [C_d - (C_a - C_A)]}.$$

Nous avons effectué les mesures à trois concentrations différentes en donneur pour une série d'alcools. La mesure intermédiaire (fraction molaire $\neq 0,5$) est de beaucoup la plus correcte car alors les deux courbes sont d'intensités sensiblement égales et l'évaluation des aires est plus aisée (tableau I).

Nous trouvons que les alcools étudiés se rangent par ordre d'acidité décroissante selon les prévisions normales : méthanol, propanol, *n*-butanol.

Le tertiobutanol apparaît plus acide que le *n*-butanol (K_a plus élevée). Ceci est normal à cause de l'effet inductif des groupements méthyle.

b. Association pyridine-donneur double. — La même méthode appliquée à des solutions binaires pyridine-eau et pyridine-glycol donne les résultats suivants (tableau II).

TABLEAU I.

	Concentration en pyridine (mole/l).	Concentration en alcool (mole/l).	Fraction molaire. en alcool.	K_a (l.mole^{-1}).
Méthanol	10,54	3,75	0,262	0,70
	9,30	6,25	0,402	0,54
	6,17	12,50	0,670	0,54
Propanol	10,85	1,66	0,132	0,57
	6,20	6,66	0,517	0,309
	3,10	10	0,763	0,313
n-butauol	9,25	2,7	0,226	0,44
	6,25	5,39	0,46	0,22
	3,195	8,09	0,717	0,135
t-butanol	9,20	2,7	0,226	0,492
	6,05	5,4	0,472	0,40
	2,81	8,1	0,742	0,45

TABLEAU II.

	Concentration (mole/l). en accepteur.	Concentration (mole/l). en donneur.	Fraction molaire en donneur.	Déficit de donneur (mole/l).	K_a (l.mole^{-1}).
Eau	11,675	3,33	0,222	—1,52	–
	11,16	5,55	0,332	—0,81	–
	10,30	8,88	0,463	–	2,80
Glycol	10,6	2,58	0,196	—1,32	–
	9,02	4,84	0,349	—0,48	–
	6,2	8,87	0,583	–	0,8

Ces résultats apparaissent anormaux. En effet, pour de faibles concentrations aqueuses (fraction molaire : 0,25), nous trouvons que la concentration en eau à l'équilibre C_0 est négative, ce qui implique un déficit en H_2O.

La spectroscopie infrarouge nous en donne une interprétation plausible.

Les spectres infrarouges des systèmes « eau-base organique » dans des solutions de CCl_4, dans la région 3 μ montrent des absorptions qui permettent d'identifier les espèces formées dans ces systèmes [(3), (4)].

Dans les solutions « éther éthylique-eau » dans CCl_4, nous distinguons très nettement les complexes 1-1 et 1-2 (*fig.* 3).

L'eau possède la symétrie C_{2v}. Dans le complexe 1-1, la symétrie est détruite et nous distinguons nettement une bande fine à 3 687 cm^{-1}, due à l'OH libre » de l'eau, une autre beaucoup plus large vers 3 490 cm^{-1} correspondant à l'« OH lié ».

Dans le complexe 1-2, la symétrie C_{2v} de l'eau est conservée. Les bandes ν_1 et ν_3 symétrique et antisymétrique apparaissent vers 3 600 et 3 525 cm⁻¹ déplacées par rapport à celles de l'eau à 3 705 et 3 615 cm⁻¹.

Dans les solutions pyridine-eau dans CCl_4, nous avons le même phénomène, mais il est difficile de bien mettre en évidence le complexe 1-2 car les bandes de vibration ν_1 et ν_3 de ce complexe sont presque confondues avec la bande « OH lié » du complexe 1-1.

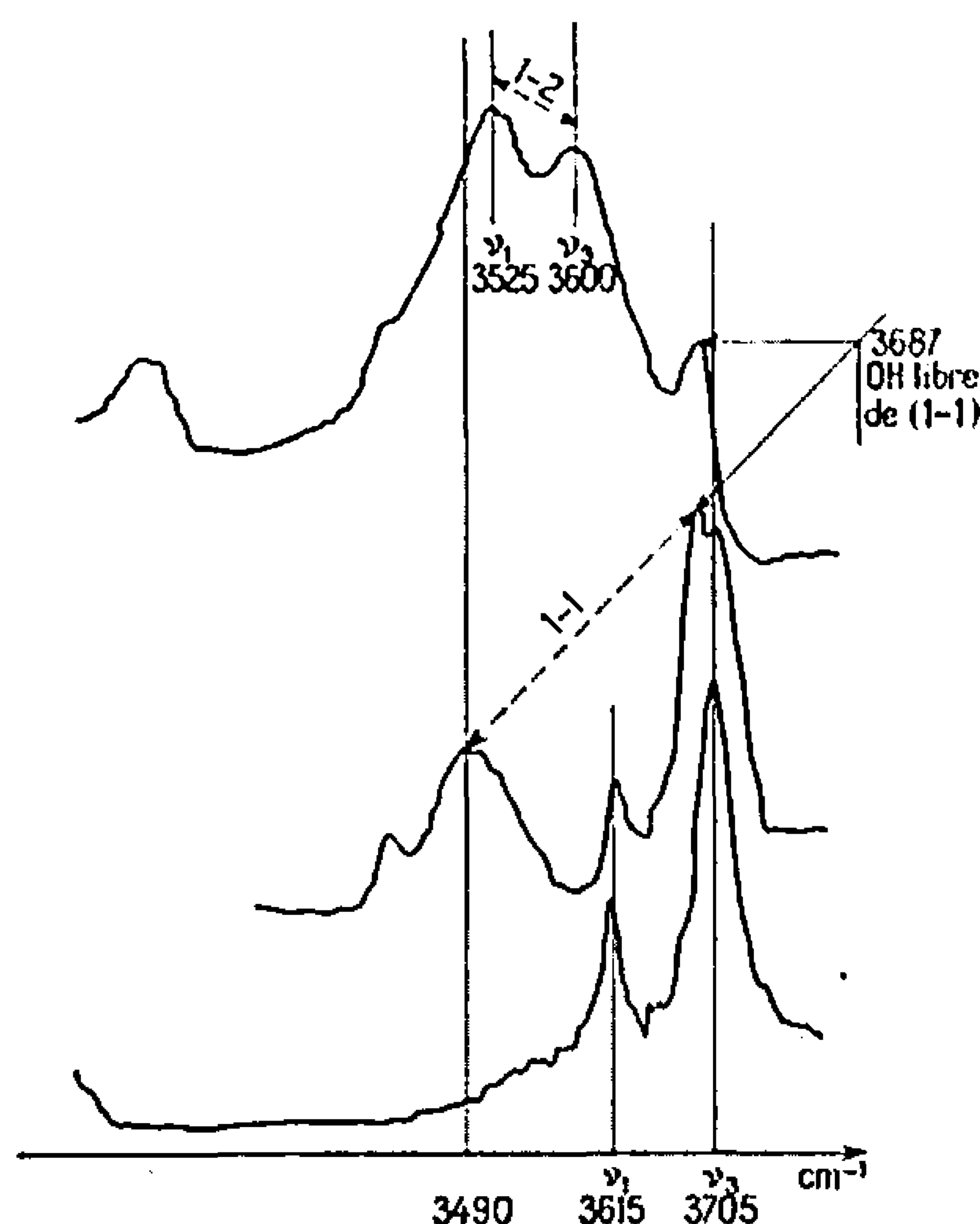


Fig. 3. — Solution éther éthylique-eau dans CCl_4 complexes 1-1 et 1-2.

Dans notre méthode de détermination de constante d'association apparente « pyridine-eau », nous avions fait implicitement l'hypothèse qu'il n'y avait que du complexe 1-1, alors qu'aux fractions molaires faibles en eau, il y a certainement un pourcentage de complexe 1-2 non négligeable.

La valeur K_a trouvée à la fraction molaire 0,46 en eau est en bonne concordance avec des mesures de self-diffusion effectuées au laboratoire pour des mêmes solutions binaires pyridine-eau (fraction molaire 0,50) ([5]).

(*) Séance du 9 octobre 1967.

([1]) B. Brun, R. Gaufres, J. Rouvière et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3636.

([2]) B. Brun, R. Gaufres, J. Rouvière et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3943.

([3]) S. C. Mohr, W. D. Wilk et G. M. Barrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, n° 4, 1965, p. 3048.

([4]) Saumagne, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

([5]) B. Brun, *Thèse*, Montpellier, 1967.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, avenue Abbé-Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Représentation analytique des enthalpies molaires d'excès en fonction des fractions molaires, pour les mélanges acétate d'éthyle-méthanol, éthanol et propanol n.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Grolier** et **André Viallard**, présentée par M. Maurice Letort.

On représente de façon classique les enthalpies molaires d'excès h^E des mélanges binaires, en fonction des fractions molaires x_i, par une expression de la forme $h^E = x_i(1 - x_i)(A_i + B_i x_i + C_i x_i^2 \ldots)$. Nous avons recherché une représentation analytique simple qui permette de déterminer graphiquement les coefficients A_i, B_i, C_i, à partir des résultats expérimentaux et sans passer par la méthode des moindres carrés. Une étude critique de la méthode est ensuite présentée.

Nous avons déjà déterminé calorimétriquement les enthalpies molaires d'excès h^E pour les mélanges acétate d'éthyle-propanol *n* à 25°C [1]. Avec le même dispositif expérimental, nous avons déterminé h^E pour les mélanges acétate d'éthyle-méthanol et éthanol à 25°C. Nous avons établi les équations des courbes $h^E = f(x_i)$ par les méthode des moindres carrés; les calculs étant faits à l'aide d'un ordinateur.

Si x_1 et x_2 sont respectivement les fractions molaires de l'alcool et de l'ester on peut écrire $h^E = f(x_i)$ sous la forme

$$h^E = x_1 x_2 (A_2 + B_2 x_2 + C_2 x_2^2). \tag{1}$$

De préférence à la représentation classique qui utilise l'équation (1), nous avons tracé les courbes $h^E/x_2 = g(x_2)$ (*fig.* 1). Cette dernière représentation est intéressante pour trois raisons. D'une part, elle permet, en extrapolant pour $x_2 = 0$, d'avoir directement les coefficients A_2, qui sont par ailleurs égaux aux enthalpies molaires partielles à dilution infinie de l'ester dans les alcools considérés. D'autre part, elle fait apparaître la dissymétrie des mélanges ester-alcools. Pour des mélanges simples, au sens de Guggenheim [2], la courbe représentative de $h^E/x_2 = g(x_2)$ serait confondue avec la droite D d'équation $y = -A_2 x_1$. Enfin, et ceci est une conséquence de ce qui précède, on peut déterminer l'écart ∂ entre la courbe $h^E/x_2 = g(x_2)$ et la droite $f = -A_2 x_1$. Il est intéressant de voir que la représentation graphique de la fonction $\partial/(x_1 x_2) = \Delta(x_2)$ est une droite dont l'équation est

$$\frac{\partial}{x_1 x_2} = B_2 + C_2 x_2. \tag{2}$$

Pour les trois mélanges étudiés, nous avons tracé les droites $\partial/(x_1 x_2) = \Delta(x_2)$ (*fig.* 2). L'ordonnée à l'origine et la pente de ces droites donnent respectivement les coefficients B_2 et C_2. Le tableau I réunit ces valeurs, obtenues graphiquement, et celles calculées par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU I.

Mélanges ester-ROH.	A_2 (cal.mole^{-1}) exp.	A_2 (cal.mole^{-1}) calc.	B_2 (cal.mole^{-1}) exp.	B_2 (cal.mole^{-1}) calc.	C_2 (cal.mole^{-1}) exp.	C_2 (cal.mole^{-1}) calc.
CH_3OH	790	790	—180	—188	740	746
C_2H_5OH	1200	1204	—400	—410	880	900
C_3H_7OH	1460	1456	—480	—463	890	875

Les coefficients A_2 sont obtenus avec une très bonne précision, et apparemment l'erreur relative sur B_2 et C_2 est beaucoup plus importante. Mais nous allons voir que, dans le cas présent, ces deux derniers coefficients peuvent subir de grandes variations sans perturber notablement la valeur

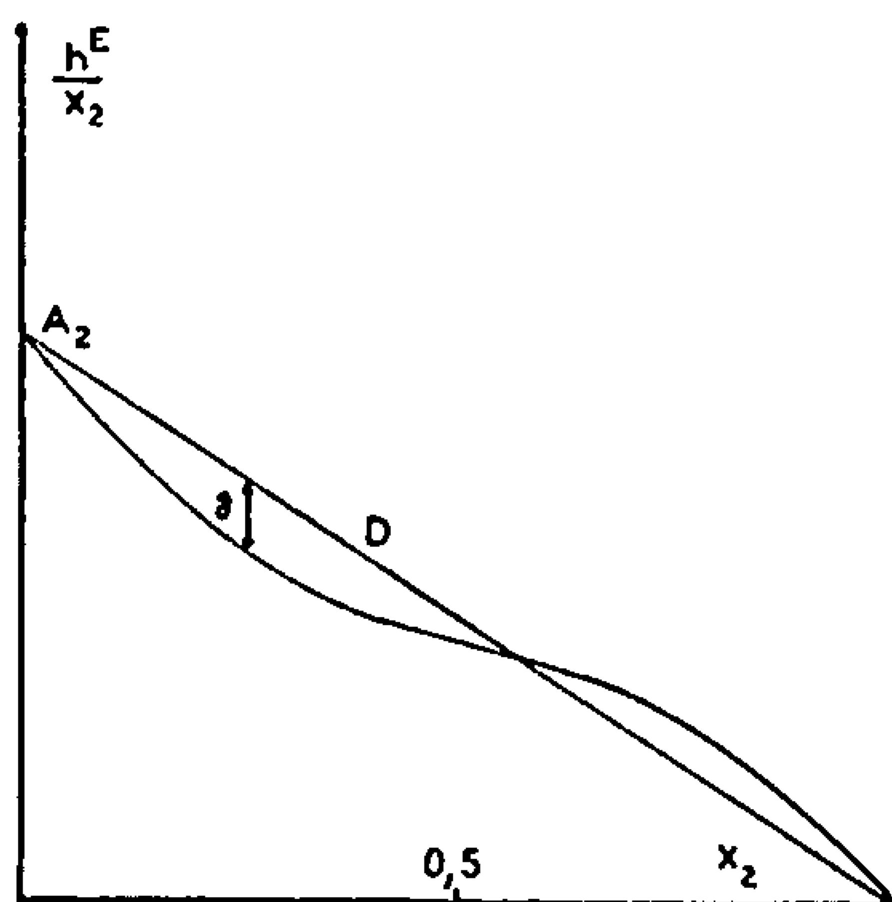


Fig. 1.

du polynome $P_2(x_2)$ donc de $h^E(x_2)$. Afin de mettre en évidence l'influence respective des coefficients A_2, B_2, C_2 sur $P_2(x_2)$, on écrit la différentielle

$$\frac{dP_2}{P_2} = \alpha\left(\frac{dA_2}{A_2}\right) + \beta\left(\frac{dB_2}{B_2}\right) + \gamma\left(\frac{dC_2}{C_2}\right), \tag{3}$$

où

$$\alpha = \frac{A_2}{P_2(x_2)}, \qquad \beta = \frac{B_2 x_2}{P_2(x_2)}, \qquad \gamma = \frac{C_2 x_2^2}{P_2(x_2)}.$$

Ces paramètres α, β, γ qui traduisent cette influence ont été calculés pour les mélanges étudiés. Le tableau II donne leurs valeurs pour le mélange acétate d'éthyle-propanol n en fonction de x_2. Nous voyons que β et γ deviennent relativement importants pour des valeurs élevées de x_2 et que, par contre, ils sont pratiquement négligeables pour les faibles valeurs de x_2. Le paramètre α, très voisin de 1, traduit l'importance primordiale du coefficient A_2.

Pour confirmer cette influence respective de A_2, B_2, C_2, nous avons calculé directement, en maintenant deux coefficients constants, l'écart relatif sur le troisième qui conduit à une même variation de 1 % du

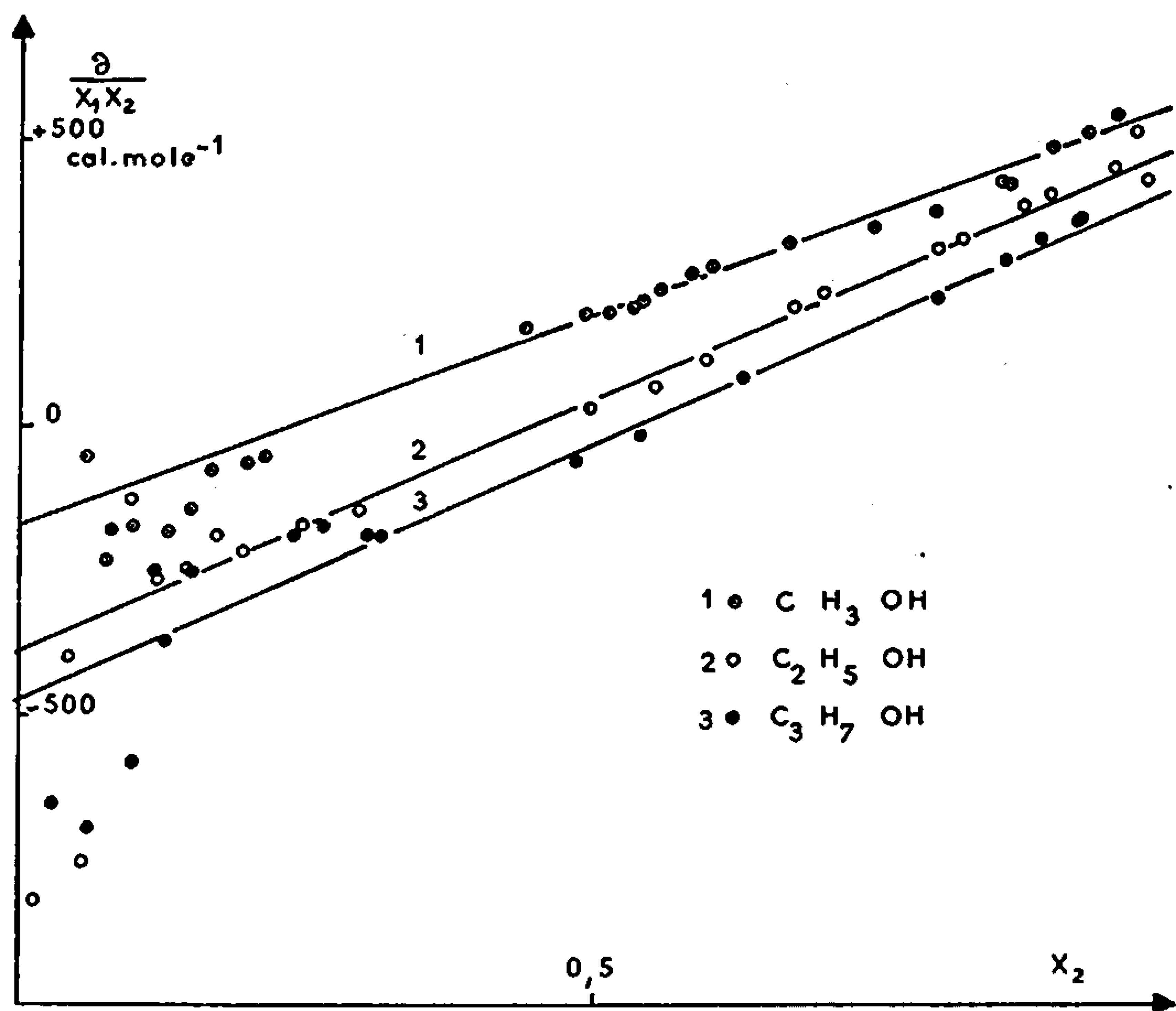


Fig. 2.

polynome $P_2(x_2)$. Le tableau III résume ces résultats et met bien en évidence l'importance respective des variations des coefficients B_2 et C_2. Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

D'une part, pour un mélange donné, on pourra trouver des équations $h^E = f(x_i)$ faisant apparaître des coefficients B_i et C_i notablement diffé-

TABLEAU II.

x_2 (ester).	α.	β.	γ.
0,01	1,00	3.10^{-3}	6.10^{-5}
0,02	1,00	6.10^{-3}	2.10^{-4}
0,05	1,01	2.10^{-2}	1.10^{-3}
0,08	1,02	3.10^{-2}	4.10^{-3}
0,1	1,02	3.10^{-2}	6.10^{-3}
0,2	1,04	7.10^{-2}	2.10^{-2}
0,5	1,00	2.10^{-1}	1.10^{-1}
0,8	0.88	2.10^{-1}	3.10^{-1}

TABLEAU III.

x_2 (ester).	$\frac{\Delta P_2(x_2)}{P_2(x_2)}$ (%).	$\frac{\Delta A_2}{A_2}$ (%).	$\frac{\Delta B_2}{B_2}$ (%).	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ (%).
0,1	1	1	33	180
0,2	1	1	14	70
0,5	1	1	6	6
0,8	1	1	4	2

rents d'une série de mesures à une autre. Cette différence ne traduira pas forcément une erreur expérimentale dans la détermination des enthalpies molaires d'excès, à condition que les coefficients A_i soient identiques.

D'autre part, on pourra utiliser ici, pour cette représentation graphique linéaire, la méthode des moindres carrés qui s'appliquera plus aisément qu'à l'expression du quatrième degré de l'équation (1).

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 857.

(2) GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North-Holland Pub. Cy, 1967.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CATALYSE. — *Sur l'adsorption chimique de l'hydrogène par les catalyseurs métalliques. Importance et nature de l'hydrogène fixé par les catalyseurs au nickel.* Note (*) de M. **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Il est universellement admis que, dès la température ordinaire au moins, l'adsorption de l'hydrogène par une surface métallique est dissociante. Il en résulte que, quand le recouvrement est total, ce qui n'exige qu'une pression très limitée de gaz, cette surface fixe autant d'atomes d'hydrogène qu'elle compte d'atomes métalliques superficiels ([1]). Le caractère atomique ou moléculaire de l'adsorption chimique de l'hydrogène n'est encore controversé que pour l'adsorption à très basse température ([2]). Cette propriété est utilisée pour la mesure de la fraction métallique de la surface d'un catalyseur complexe (métal déposé sur un support, catalyseur contenant des promoteurs) ([3]).

Dans le cas du nickel, la saturation de la surface par les atomes d'hydrogène implique respectivement la fixation de 0,3243, 0,2315 et 0,3777 ml H_2/m^2 par les trois plans principaux (100), (110) et (111). Si ces plans ont même importance à la surface, le recouvrement complet correspond à l'adsorption de 0,3005 ml H_2/m^2. Les procédés de préparation des catalyseurs peuvent toutefois faire prédominer tel des plans principaux. Ainsi, dans un catalyseur de Raney, la diffraction X a mis en évidence un défaut d'empilement des plans (111) ([4]). Pour des métaux déposés à faible dose sur un support, il est parfois admis que prédominent les plans (100) et (110) ([3]). Le volume d'hydrogène adsorbé à saturation peut donc être compris entre certaines limites, 0,28 à 0,33 ml H_2/m^2 environ.

Certains catalyseurs au nickel (nickel de Raney, nickel-bore) sont préparés par un procédé de voie humide entraînant un important dégagement d'hydrogène. Au terme de leur élaboration, ils sont donc saturés d'hydrogène adsorbé chimiquement. Nombre d'auteurs se sont efforcés de déterminer la quantité d'hydrogène ainsi fixé, faisant appel à des méthodes très diverses : désorption thermique, oxydation anodique, attaque chimique, réactions d'hydrogénation ou de réduction. Leurs résultats, qui concernent presque exclusivement le nickel de Raney, sont très discordants, surtout ceux fournis par les méthodes chimiques. Ainsi, Aubry ([5]) trouve 17 ml/g par amalgamation et 150 ml/g par attaque chlorhydrique, alors que Vandael ([6]) dose à l'aide du permanganate 380 ml/g. Dans la plupart des cas, aucune information n'est donnée sur la surface spécifique du catalyseur examiné. Il est toutefois connu

que cette surface, mesurée par adsorption de gaz inerte à — 196°C, est presque toujours comprise entre 40 et 80 m²/g. A l'adsorption d'un atome H par atome Ni superficiel devrait correspondre 11 à 27 ml H_2/g, si la surface mesurée est la seule à laquelle l'hydrogène a accès et si ce gaz ne peut s'insérer dans le réseau métallique.

Au cours de travaux sur trois types de catalyseurs, nickel de Raney [(7), (8)], nickel-bore (9), nickel de décomposition sous vide du formiate [(8), (10)], les caractères texturaux de ces solides ont été déterminés par les méthodes classiques d'adsorption, et le volume d'hydrogène fixé, soit lors de l'élaboration dans les deux premiers cas, soit après adsorption à la pression et la température ordinaires dans le troisième, a été déterminé par une ou plusieurs des méthodes suivantes : désorption thermique sous vide en température croissante (traitement A), oxydation anodique (traitement B), utilisation du catalyseur comme électrode à hydrogène dans une pile à combustible non alimentée en hydrogène (traitement C), réduction du nitrite de potassium (traitement D). Pour deux de ces catalyseurs, a été également mesuré le volume V_{ra} d'hydrogène réadsorbé après un traitement électrochimique arrêté avant qu'il n'entraîne une baisse irréversible de l'activité hydrogénante. Ces caractéristiques sont données dans le tableau ci-après.

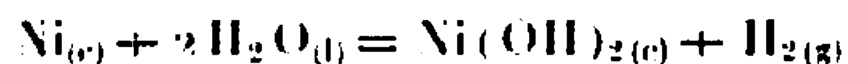
	Caractères texturaux.			Volume d'hydrogène dosé (ml/g).				
				Traitement.				
Catalyseur.	Surface spécifique (m²/g).	Volume de pores (ml/g).	R moyen des pores (Å).	A.	B.	C.	D.	V_{ra} (ml/g).
Raney de l'alliage classique.	72	–	–	22	120	–	–	48
	68	–	27	–	–	180	–	50
» de l'alliage 50/50....	59	0,13	43	–	155	–	–	–
» de $NiAl_3$...........	36	0,10	56	–	125	–	–	–
» de Ni_2Al_3..........	45	0,14	64	–	150	–	–	–
Nickel de décomposition du formiate................	40	–	38	–	–	12	–	–
Nickel-bore..............	25	–	–	7,8	–	–	250	–

Il est évident que seuls les résultats de la désorption thermique sont en accord avec la conception de l'adsorption de l'hydrogène à raison d'un atome H par atome Ni superficiel. En admettant la valeur moyenne de 0,3 ml/m², le nickel de Raney de 72 m²/g devrait adsorber 21,6 ml/g (trouvé : 22 ml/g) et le nickel-bore 7,5 (trouvé : 7,8). La surface du nickel de décomposition du formiate est en partie recouverte par des promoteurs texturaux (oxydes non réductibles) (8). La fraction métallique de cette surface est donc nettement inférieure à 40 m²/g et ne saurait fixer les 12 ml/g mesurés par le traitement C.

L'explication des quantités très supérieures d'hydrogène « dosées » par voie chimique ou électrochimique est fournie par l'évolution chimique et

structurale que subit la surface du nickel au cours de tels traitements ([11]). La structure superficielle, déterminée par diffraction des électrons, d'un nickel de Raney ayant subi le traitement C et « libéré » 180 ml H_2/g, est celle de l'hydroxyde de nickel. Au terme de l'élaboration sous vide, la surface d'un nickel de décomposition du formiate est constituée uniquement de nickel c. f. c. Mais il suffit d'immerger ce nickel dans l'eau pure pour que la diffraction des électrons détecte la présence en surface des deux phases Ni c. f. c. et $Ni(OH)_2$.

La réaction



$$Ni_{(c)} + 2\,H_2O_{(l)} = Ni(OH)_{2(c)} + H_{2(g)}$$

a, dans les conditions standards, une variation d'enthalpie libre de + 5,1 kcal/mole à laquelle correspond une constante d'équilibre

$$K_p^0 = 1{,}84.10^{-4}\ \text{atm},$$

soit une pression d'hydrogène de 0,144 torr. Elle ne peut correspondre qu'à une oxydation infime du nickel massif. Par contre, un nickel très divisé, capable d'adsorber chimiquement un volume notable d'hydrogène, peut donner lieu à la formation de doses limitées mais décelables d'hydroxyde ([8]) selon la réaction



$$Ni_{(c)} + 2\,H_2O_{(l)} = Ni(OH)_{2(c)} + 2\,H_{(ads)},$$

l'enthalpie libre de presque tout processus d'adsorption chimique de l'hydrogène étant inférieure à — 5 kcal/mole. Quand la méthode de « dosage » de l'hydrogène adsorbé met en œuvre un substrat hydrogénable S ou réductible, ce qui est le cas des traitements B, C et D comme de nombreuses autres méthodes chimiques, une réaction telle que



$$Ni_{(c)} + 2\,H_2O_{(l)} + S_{(ads)} = Ni(OH)_{2(c)} + SH_{2(ads)}$$

ne saurait souffrir d'aucune limitation thermodynamique. Elle ne s'arrête que lorsque le nickel est recouvert d'une couche d'hydroxyde suffisamment épaisse et compacte pour que l'attaque du métal sous-jacent ne puisse se prolonger.

La méthode de désorption thermique apparaît donc comme la seule capable de mesurer correctement le volume d'hydrogène adsorbé chimiquement par la phase métallique d'un catalyseur. Judicieusement mise en œuvre, elle fournit des informations sur les caractères cinétiques des processus de désorption. Elle montre notamment que ces processus satisfont à la loi du deuxième ordre ([3]), ce qui confirme que l'adsorption chimique de l'hydrogène se fait à l'état atomique.

Cette conclusion se heurte cependant à une autre donnée expérimentale. Un traitement électrochimique plus modéré que les traitements B ou C permet à un nickel de Raney d'adsorber à nouveau un volume V_{ra} d'hydrogène nettement plus important, sensiblement double dans les

deux exemples du tableau ci-dessus, que celui dosé par désorption thermique [(8), (12)]. Deux hypothèses semblent pouvoir être avancées pour lever cette contradiction.

La fixation de l'hydrogène par les cristallites de nickel ne se limiterait pas à l'adsorption par les atomes superficiels de ce métal. Une partie pénétrerait dans les couches superficielles du réseau. Cette fraction serait oxydable et l'oxyde formé réductible lors d'une nouvelle adsorption d'hydrogène, mais seul l'hydrogène adsorbé serait désorbable lors du chauffage sous vide qui provoque toujours un frittage durant lequel l'hydrogène fortement lié au réseau doit diffuser dans toute la masse.

Tout nickel de Raney est constitué d'agrégats poreux de très petits cristallites dont la granulométrie a été mesurée par une méthode magnétique (4). Les mesures faites sur quatre des catalyseurs du tableau précédent révèlent que 27 à 42 % des cristallites ont un diamètre moyen de 15 à 25 Å et quelque 80 % un diamètre inférieur à 100 Å. Il y a lieu de se demander si le comportement d'une phase métallique vis-à-vis de l'hydrogène dépend ou non de son état de division quand celui-ci est aussi poussé et implique une très mauvaise organisation du réseau cristallin.

Une étude des propriétés des systèmes métal-hydrogène — tout particulièrement des propriétés liées à la structure électronique — et une analyse très précise de la nature et de l'importance des défauts des phases très divisées que sont tous les bons catalyseurs métalliques, devraient permettre de faire un choix entre les hypothèses précédentes.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) O. Beeck et A. W. Ritchie, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 1950, p. 159.

(2) P. M. Gundry et F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1609; D. A. Dowden, dans *Chemisorption*, Butterworths, Londres, 1958, p. 3; T. Delchar et F. C. Tompkins, *Surface Science*, 8, 1967, p. 165.

(3) L. Spenadel et M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 204; G. A. Mills, S. Weller et E. B. Cornelius, *Actes 2e Congrès intern. Catalyse*, Technip, Paris, 1960, p. 2221.

(4) L. Weil, J. Coing-Boyat, M. Prettre, Y. Trambouze et R. Sassoulas, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 552.

(5) J. Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 1974; *Thèse*, Grenoble, 1941.

(6) C. Vandael, *Ind. Chim. Belges*, 17, 1952, p. 581.

(7) J. M. Ménard et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 338; J. M. Ménard, Y. Trambouze et M. Prettre, *Ibid.*, p. 401; R. Sassoulas et Y. Trambouze, *Ibid.*, 1964, p. 985.

(8) J. Bezaudun, *Thèse*, Lyon, 1964.

(9) P. Lenfant, *Thèse*, Lyon, 1965; P. Lenfant, C. Legras et B. Kervalla, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1636; B. Goue et P. Lenfant, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 709.

(10) R. Bachelard et M. Prettre, *Rev. Chim. Acad. Se. Roumanie*, 7, 1962, p. 385.

(11) J. Bezaudun, G. Dalmai, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1779.

(12) J. P. Jamey, Y. Trambouze et M. Prettre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3139.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOGRAPHIE CHIMIQUE. — *Influence du champ électrique sur la vitesse de cristallisation du salol.* Note (*) de Mme **Maud Roulleau** et M. **Jacques Capus**, présentée par M. Jean Wyart.

L'influence du champ électrique sur la congélation de gouttelettes d'eau surfondue a été mise en évidence à différentes reprises [(1), (2)]. Les travaux de M. I. Kozlovskii (3) et ceux de F. K. Gorskii et L. T. Prischepa (4) ont, par ailleurs, montré l'influence du champ électrique sur le nombre et la vitesse d'apparition des centres de cristallisation dans les solutions sursaturées de certains halogémures et sulfates ainsi que dans les liquides surfondus de certains composés organiques. Ces résultats laissent penser qu'il s'agit d'un phénomène général intéressant le changement de phase liquide-solide qui peut être favorisé par la présence d'un champ électrique extérieur.

Pour les composés organiques présentant facilement une grande surfusion et ayant une vitesse de cristallisation suffisamment faible, il est possible d'étudier séparément la vitesse d'apparition des germes cristallins et la vitesse linéaire de développement de la cristallisation. Nous avons commencé par rechercher s'il y a une influence du champ électrique sur la vitesse linéaire de cristallisation du salol ($HOC_6H_4COOC_6H_5$).

La vitesse de cristallisation est mesurée dans un tube de verre de 0,18 cm de diamètre, gradué sur une distance de 6 cm. Le salol cristallisé contenu dans le tube est fondu entre chaque mesure à une température comprise entre 50 et 55°C. On prend soin lors de cette fusion de laisser un cristal à l'extrémité inférieure du tube. Ce cristal sert au déclenchement d'une nouvelle cristallisation qui se développe du bas vers le haut, évitant ainsi l'emprisonnement de bulles d'air dont la présence a pour effet de déformer l'interface solide-liquide.

Le tube est placé dans un bain d'huile, lui-même immergé dans un bain d'alcool contenu dans une cuve thermiquement isolée et dont deux faces sont constituées d'épaisses plaques de plexiglas.

A l'aide d'un thermostat à circulation on peut faire varier la température de l'alcool de -30 à $+90°$ et pour une température donnée la stabilité peut être assurée à $\pm 0{,}05$°C.

La température du bain d'alcool est surveillée à l'aide d'une thermosonde et celle du bain d'huile est mesurée par une thermistance placée à côté du tube de salol, la perle de la thermistance se trouvant juste au-dessus de la dernière graduation de celui-ci. La mesure de la vitesse de

cristallisation se fait par observation directe; on mesure le temps qui s'écoule entre le passage du front de cristallisation à la graduation inférieure du tube de verre et son passage à la graduation supérieure.

Le tube est soumis à un champ électrique qui est dirigé, soit parallèlement, soit perpendiculairement à la direction de propagation de la cristallisation. Dans le premier cas, les électrodes distantes de 3 cm sont constituées par des fils de cuivre qui plongent dans le salol. La mesure

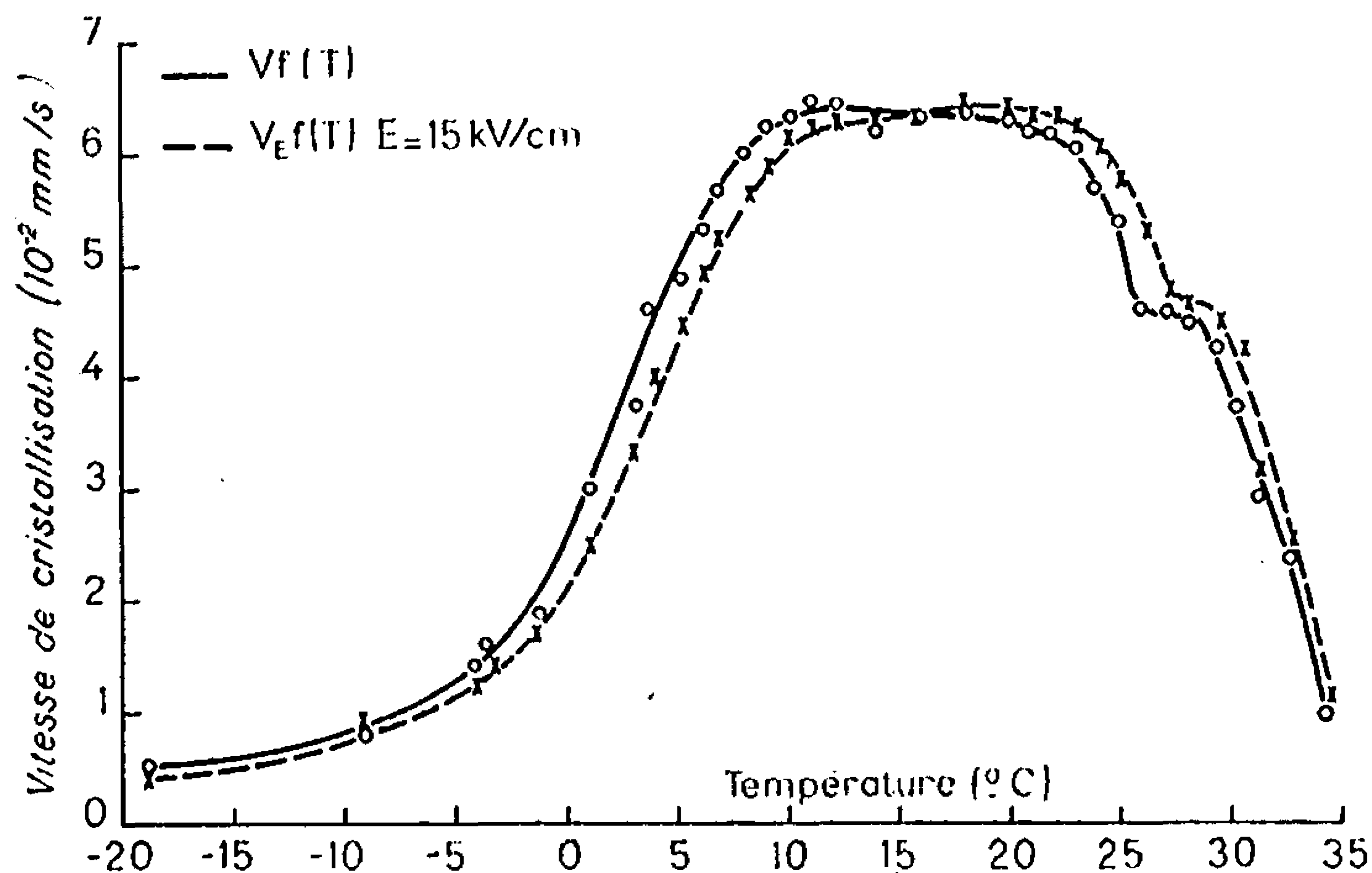


Fig. 1.

ne peut alors être faite que sur une distance de 2,5 cm et la grandeur du champ est au maximum de 5 000 V/cm. Dans le deuxième cas, le tube de verre contenant le salol est placé entre deux plaques de cuivre, distantes de 0,8 cm, parallèles entre elles et parallèles à l'axe du tube.

Ce dernier montage a l'avantage de permettre des mesures plus précises et l'utilisation de champs plus intenses. Or les différentes mesures montrent que l'orientation du champ électrique n'a pas d'influence sur les phénomènes constatés.

Les courbes suivantes ont été tracées avec un champ dirigé perpendiculairement à la direction de propagation de la cristallisation.

La courbe 1 donne les résultats obtenus en mesurant la vitesse de cristallisation d'un échantillon donné à différentes températures. Pour chaque température on fait une mesure sans champ électrique et une mesure en présence d'un champ dont l'intensité est de 15 kV/cm.

La courbe en trait plein, $Vf(T)$, représente la variation de la vitesse en fonction de la température en l'absence de champ. Celle en tiretés $V_E f(T)$ représente cette variation en présence du champ électrique. On voit

que $V_E f(T)$ est déplacée par rapport à $Vf(T)$ vers les températures se rapprochant du point de fusion.

On peut séparer trois domaines différents de température :

1° Entre + 35 et + 20° : la vitesse de cristallisation augmente avec la surfusion. La courbe $V_E f(T)$ est au-dessus de la courbe $Vf(T)$. Sous l'influence du champ électrique la vitesse augmente plus rapidement lorsque la température diminue.

2° Entre + 20 et + 12° : la vitesse de cristallisation est maximale et ne varie plus avec la température.

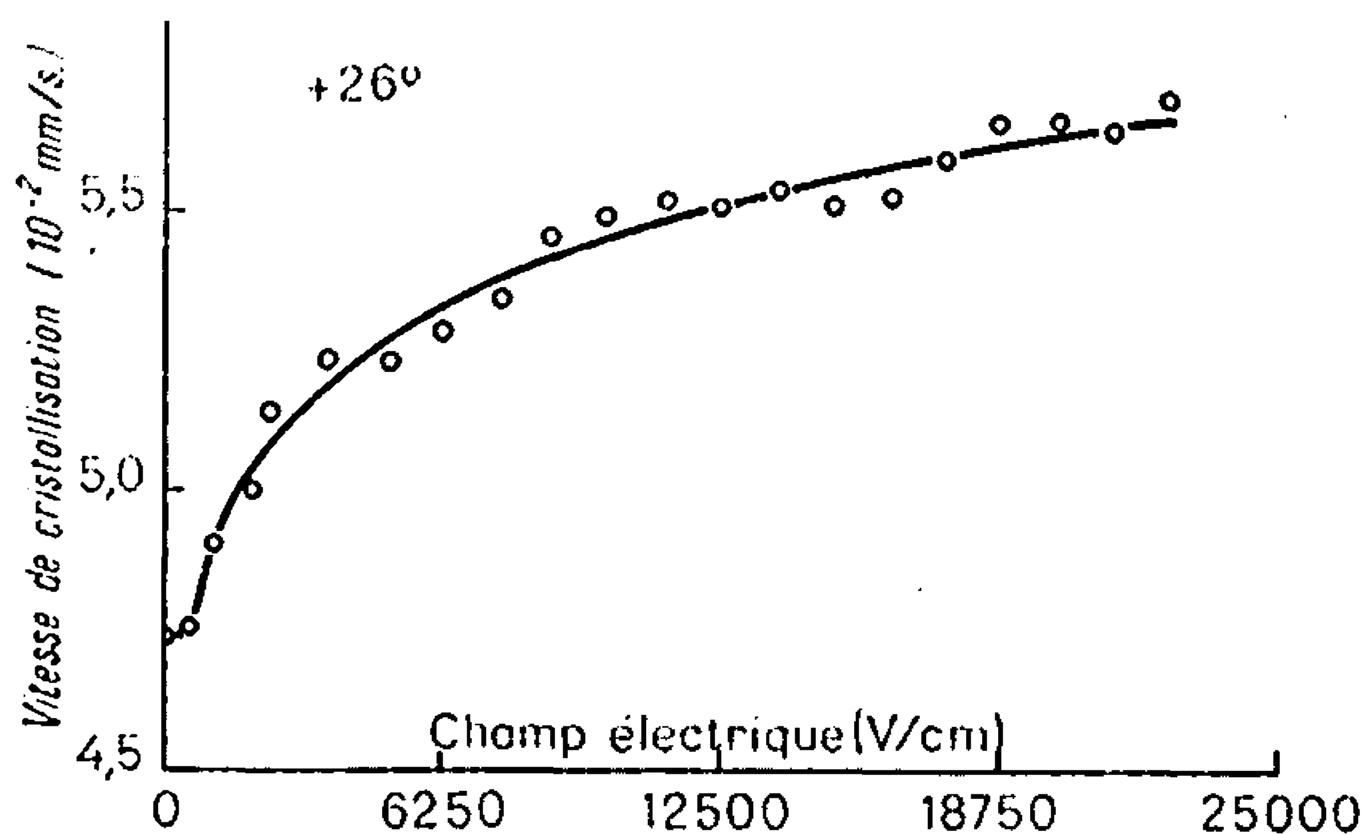


Fig. 2.

Ce palier est plus ou moins étalé selon les conditions expérimentales. Le champ électrique n'influence pas la vitesse de cristallisation et les deux courbes $Vf(T)$ et $V_E f(T)$ sont confondues.

3° En dessous de + 12° : la vitesse de cristallisation diminue avec la température. La solidification n'est plus la même. Elle dépend essentiellement de la viscosité. Celle-ci augmente très rapidement dans ce domaine de température et le salol tend vers l'état vitreux.

Sous l'influence du champ électrique, la diminution de la vitesse de cristallisation avec la température est plus importante. La courbe $V_E f(T)$ est en dessous de la courbe $Vf(T)$.

Les courbes 2 et 3 montrent la variation de la vitesse de cristallisation en fonction de l'intensité du champ électrique, la température étant maintenue constante. Cette variation présente une allure différente selon le domaine de température dans lequel on se trouve.

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de séparer les différents processus de solidification. En admettant le point de vue de D. Turnbull ([3]), selon lequel « le transfert du liquide au cristal se fait en deux étapes, la première étant une réorientation des molécules dans une position favorisant la deuxième étape qui consiste à l'incorporation du liquide au

cristal », on peut supposer que le champ électrique va favoriser le processus de réorientation. Il est alors normal que, pour une température donnée, la vitesse de cristallisation soit plus grande en présence d'un champ électrique. Mais ceci n'est pas valable dans le domaine de température où la viscosité devient très grande et freine la solidification. L'orientation des molécules est alors difficile.

Les travaux d'Andrade et Dodd ([6]) ont montré que la viscosité des liquides polaires augmentait fortement en présence d'un champ électrique. Leurs mesures intéressaient des liquides organiques non surfondus, mais

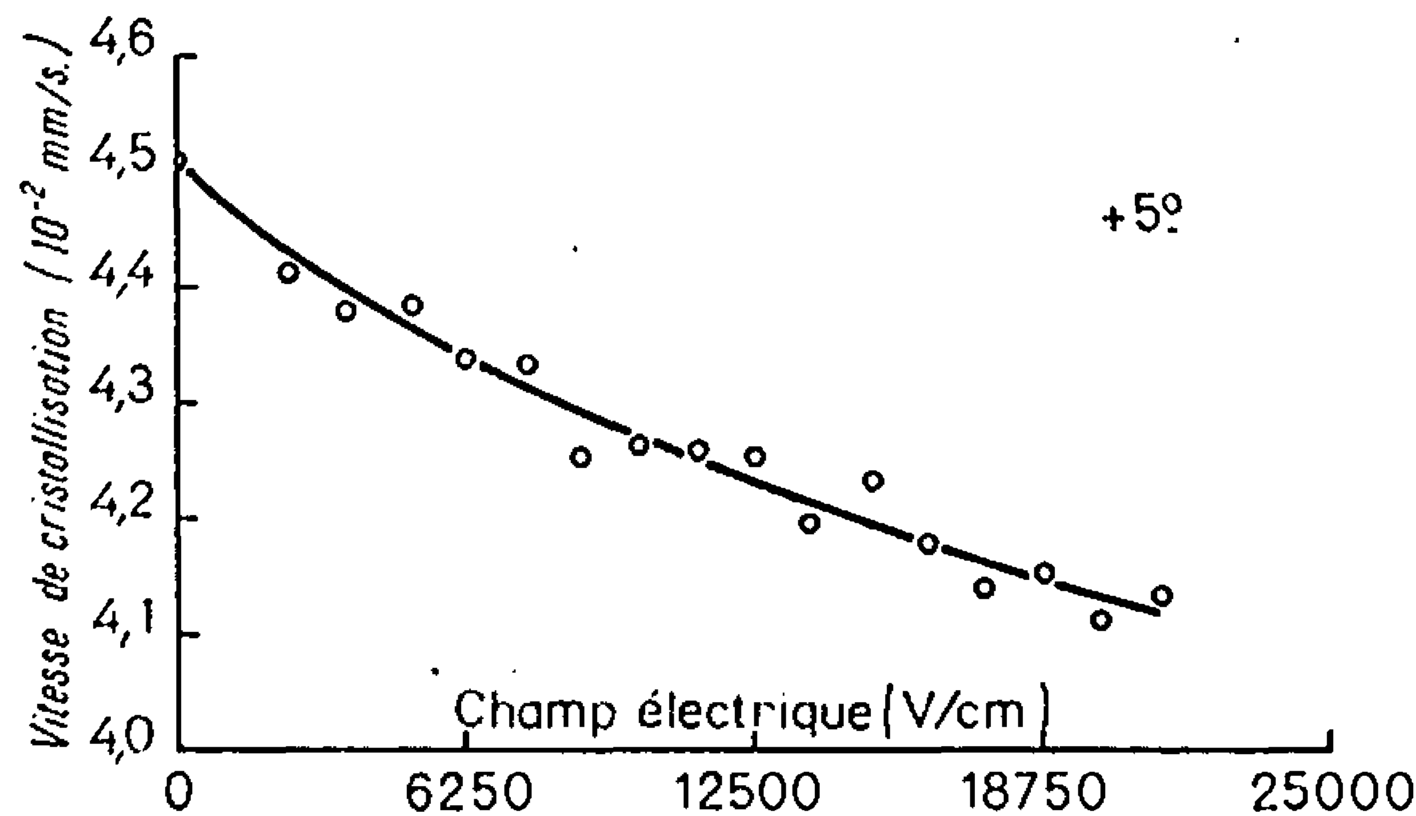


Fig. 3.

on peut faire l'hypothèse que l'action du champ électrique sera la même sur la viscosité du salol surfondu et expliquer ainsi l'allure des courbes en dessous de la température de + 12°C.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

([1]) M. ROULLEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2283.
([2]) M. ROULLEAU, *Ann. Géophys.*, 20, 1964, p. 319-324.
([3]) M. I. KOZLOVSKII, *Kristallizatsiya i Fazovye Perekhody*, Otd. Fiz. Tverd. Tela i Poluprov. Akad. Nauk. Belorussk. S. S. R., 1962, p. 404-410.
([4]) F. K. GORSKII et L. T. PRISCHEPA, *Kristallizatsiya i Fazovye Perekhody*, Otd. Fiz. Tverd. Tela i Poluprov. Akad. Nauk. Belorussk. S.S.R., 1962, p. 386-391.
([5]) D. TURNBULL, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 609.
([6]) ANDRADE et C. DODD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 187, 1946, p. 296-337.

(Laboratoire de Physique de la basse atmosphère, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques en traction dans le cas d'aciers préalablement écrouis.* Note (*) de MM. **Jacques Plusquellec, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Mise en évidence de l'influence de l'hydrogène sur la fragilisation d'éprouvettes d'une part, d'acier à 0,095 % de carbone écrouies par traction dans l'azote liquide, puis chargées en hydrogène et rompues à cette température et, d'autre part, d'acier à 0,34 % de carbone écrouies par étirage, chargées en hydrogène et rompues soit à l'ambiante, soit à — 196°. Dans le premier cas on constate une discontinuité dans la variation de la striction totale en fonction de l'écrouissage préalable. Dans le second cas, pour les structures perlitiques lamellaires, apparaît une bimodalité de rupture.

Toutes les éprouvettes à corps lisse ont été usinées à partir de barres d'acier provenant respectivement de mêmes coulées. Avant chaque essai, l'hydrogène résiduel est éliminé par recuit sous vide. Après polissage électrolytique, le chargement en hydrogène se fait cathodiquement pendant 48 h avec une densité de courant de 0,25 A/dm^2 dans une solution HCl 1 N. Pour l'acier extra-doux (C = 0,095 %, Si = 0,18 %, Mn = 0,46 %, S = 0,024 %) plusieurs séquences expérimentales ont été réalisées. Les résultats sont indiqués sur la figure 1.

Séquence I : Écrouissage à — 196° → Maintien 48 h à l'ambiante → Rupture à l'ambiante.

Les essais mettent en évidence le fait que la striction totale δ_t^{20} [$\delta_t = \mathrm{Log}(S_0/S_r)$, S_0, section initiale; S_r, section minimale après rupture; δ_p^x, taux de déformation préalable effectuée à la température x; δ_t^y, déformation totale depuis l'état initial, la rupture étant effectuée à la température y, quelle que soit la valeur de δ_p^x] est sensiblement constante et égale à 1,35 pour les divers taux adoptés d'écrouissage préalable δ_p^{-196}.

Séquence II : Écrouissage à — 196° → Maintien 48 h à l'ambiante → Rupture à — 196°.

On constate que δ_t^{-196} reste encore constant mais égal à 0,73.

Séquence III : Écrouissage à — 196° → Chargement en hydrogène → Rupture à — 196°.

Les résultats mis en évidence au cours de la séquence II se retrouvent tant que l'écrouissage préalable δ_p^{-196} reste inférieur à 0,15 environ. Au-delà de celui-ci, apparaît une diminution très importante de la capacité de déformation finale telle que δ_t^{-196} devient égale à 0,58 ($0,15 < \delta_p^{-196} < 0,20$).

Séquence IV : Écrouissage à — 196° → Chargement en hydrogène → Rupture à l'ambiante.

δ_t^{20} qui était égal à 1,10 pour $\delta^{-196} = 0$ devient égal à 0,40 pour $0,09 < \delta_p^{-196} < 0,30$.

Les séquences I et II montrent que, pour l'acier extra-doux non chargé en hydrogène, un écrouissage dans l'azote liquide ne modifie guère les

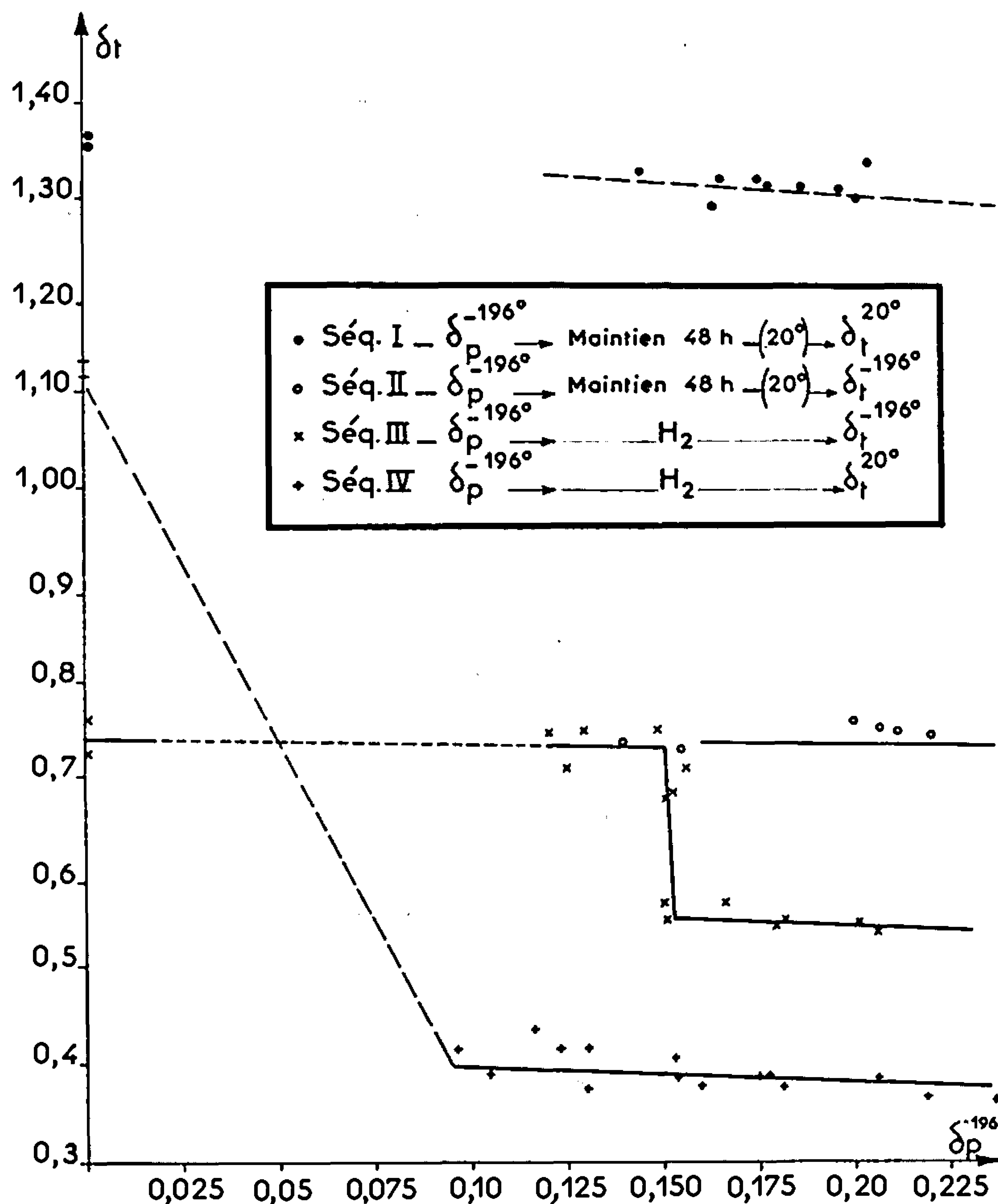


Fig. 1. — Acier extra-doux.
Écrouissage total en fonction de l'écrouissage préalable.

possibilités de déformation ultérieure, soit à l'ambiante, soit à — 196° puisque δ_t reste constant quel que soit δ_p^{-196}.

La séquence III fait apparaître que, pour une déformation préalable inférieure à 0,15, l'hydrogène n'a aucun effet fragilisant. Pour δ_p^{-196} apparaît une discontinuité nette de la courbe représentative de cette séquence. A partir de cette valeur, l'effet fragilisant de l'hydrogène reste constant ($\delta_t^{-196} = 0,55$) alors que les quantités de gaz augmentent linéairement avec δ_p^{-196} dans cette zone d'écrouissage préalable (*fig.* 2). Ce phénomène

peut s'expliquer en considérant le mécanisme de la déformation plastique présenté par Biggs et Pratt [1]. Celui-ci fait intervenir deux stades, le premier correspondant à la formation de macles, le second soit à l'intersection de macles, soit à la création de petites fissures à l'interface matrice-macle. Il se forme ainsi un autre type de défauts dont l'importance volumétrique serait plus importante que celle de la macle elle-même. Ces petites fissures pourraient être des sites préférentiels pour une condensation temporaire d'hydrogène dont la conséquence serait une augmentation de la fragilité à basse température en présence d'hydrogène.

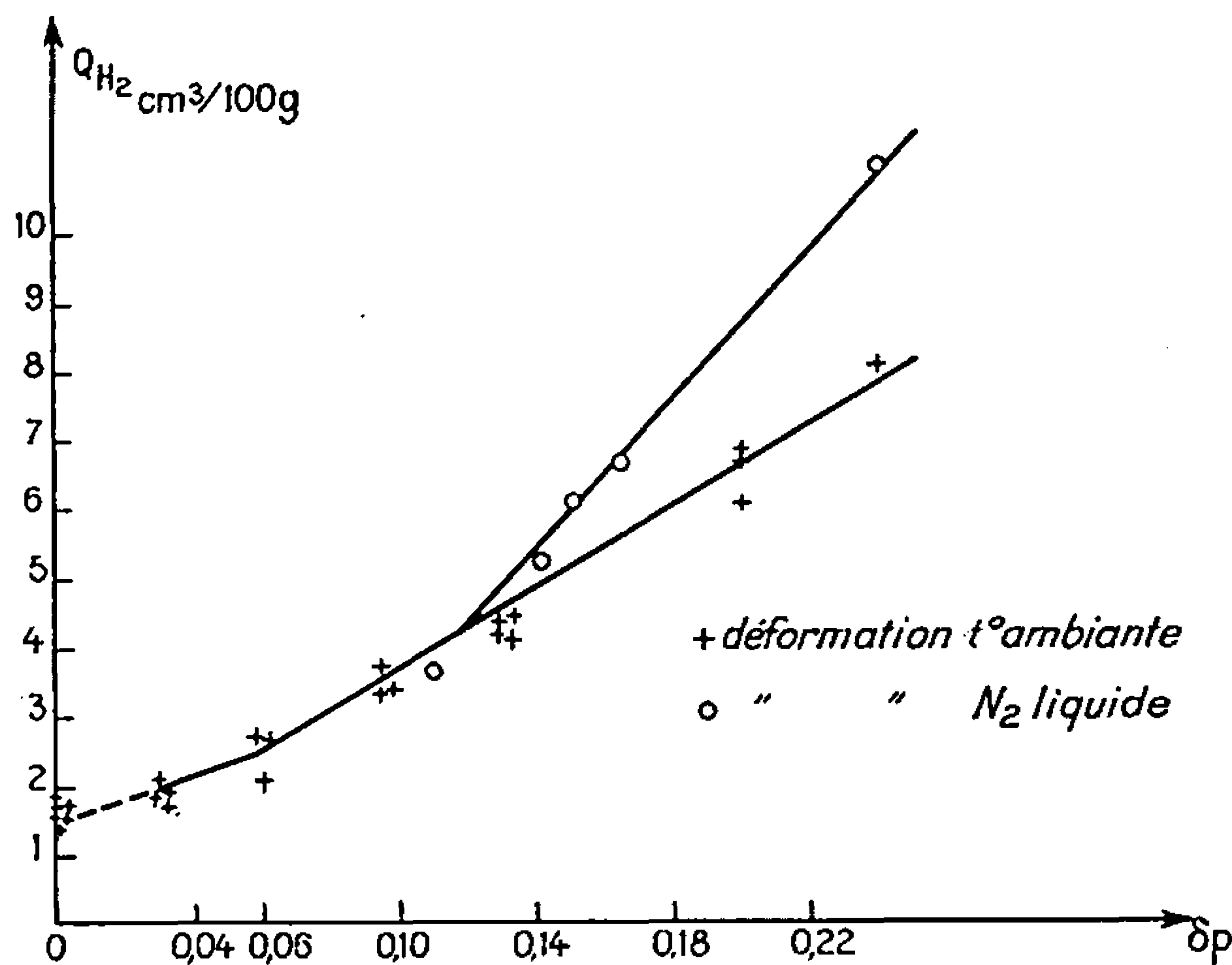


Fig. 2. — Acier extra-doux.
Quantités d'hydrogène en fonction de l'écrouissage préalable.

La séquence IV est caractérisée par une très grande fragilité due à l'hydrogène à partir de $\delta_p^{-196} = 0{,}09$, écrouissage nécessaire pour obtenir à — 196° une déformation homogène le long de l'éprouvette. Ce phénomène peut s'expliquer à partir des expériences de Biggs et Pratt [1] qui ont également montré que les macles créées à basse température par suite du déplacement soudain des dislocations libérées au moment de l'apparition de la première déformation plastique, agissent ensuite au cours d'une déformation à l'ambiante comme des barrières au glissement permettant ainsi la naissance d'une microfissure. L'importante diminution de la capacité de déformation observée au cours de la traction finale lorsque l'éprouvette contient de l'hydrogène est un appui supplémentaire à la théorie de la fragilisation proposée par deux d'entre nous [2] en 1951 et faisant appel à la présence de barrières au glissement contre lesquelles les dislocations entraîneraient et accumuleraient le gaz.

Parallèlement nous avons étudié la fragilisation d'un acier demi-dur (C = 0,34 %, Mn = 0,59 %, Si = 0,30 %, Ni = 0,31 %, S = 0,02 %)

écroui par étirage à l'ambiante. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes de géométrie identique (diamètres des barreaux variables avant étirage).

Nous avons déjà montré, lors de travaux antérieurs l'importance de la structure métallographique sur l'aptitude à la fragilisation par l'hydrogène ([3]). En effet, en l'absence d'écrouissage préalable, une structure globulisée, par comparaison à une structure lamellaire, est peu fragilisée

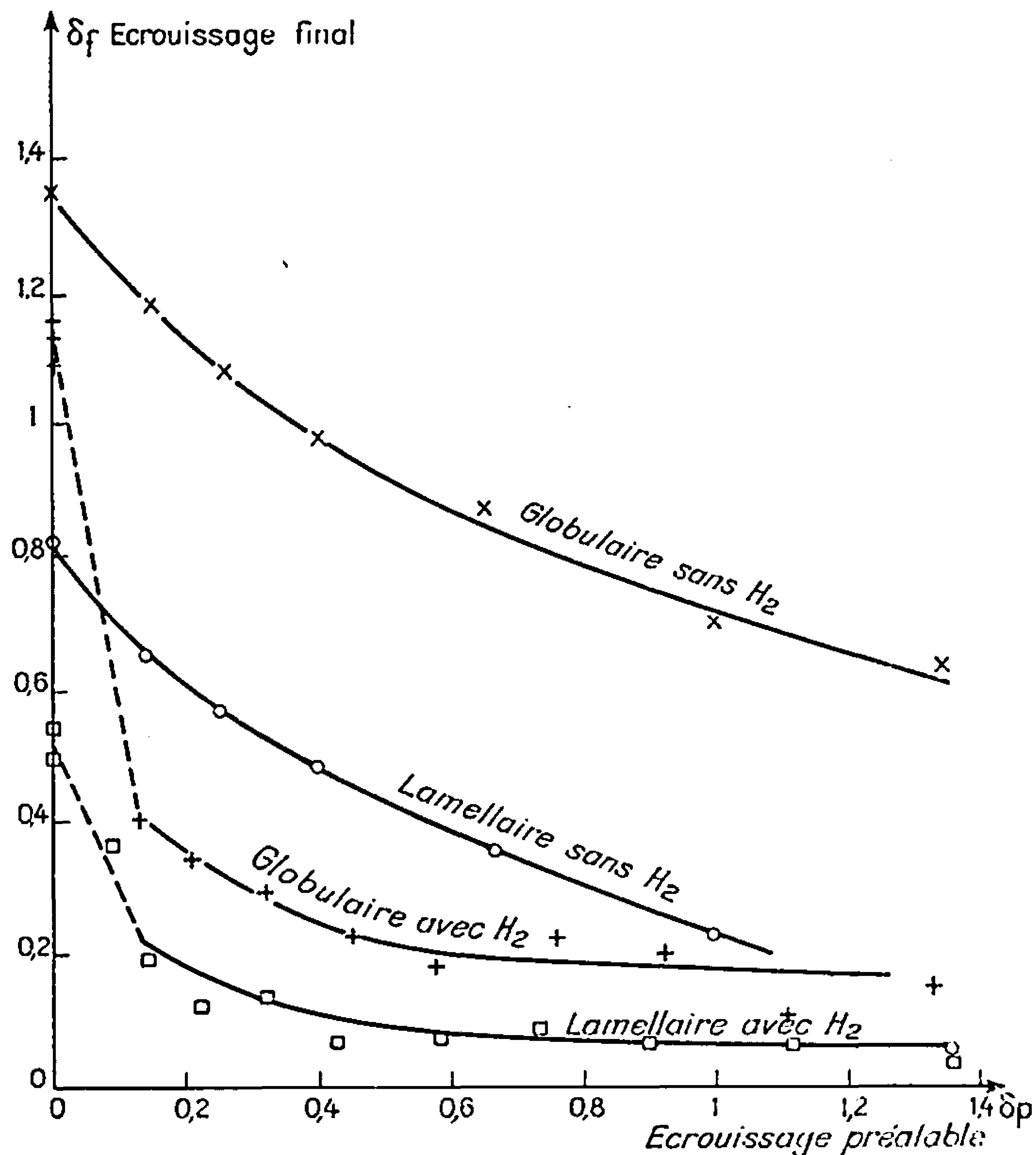


Fig. 3. — Acier C = 0,34 %. Ruptures à l'ambiante.

à l'ambiante par l'hydrogène. Par contre (*fig.* 3), la perlite globulaire écrouie et chargée en hydrogène s'avère sensible à la présence de l'hydrogène. On peut penser que, selon les expériences de Mac Mahon et Morris Cohen ([4]) réalisées avec des fers à très bas carbone, des traces de carbure subsistent aux anciens joints de grains. L'écrouissage entraîne des ruptures de ces carbures jouant ensuite le rôle de fissures de Griffith lors de l'essai de traction et permettant le développement de microfissures dans la ferrite. Le processus général de la fragilisation ([2]) par l'hydrogène peut alors s'appliquer : la déformation plastique provoque dans ces fissures un apport d'hydrogène favorisant la propagation de la rupture.

Lorsque la rupture a lieu à lieu à — 196°, on constate que sans écrouissage préalable la perlite globulaire n'est pas influencée par la présence

d'hydrogène (*fig.* 4). Ceci peut être également vrai pour la perlite lamellaire; cependant on constate une autre modalité de rupture caractérisée, pour le nouveau mode, par une plus grande fragilité. Par opposition un écrouissage préalable entraîne, d'une part, une augmentation de fragilité dans les

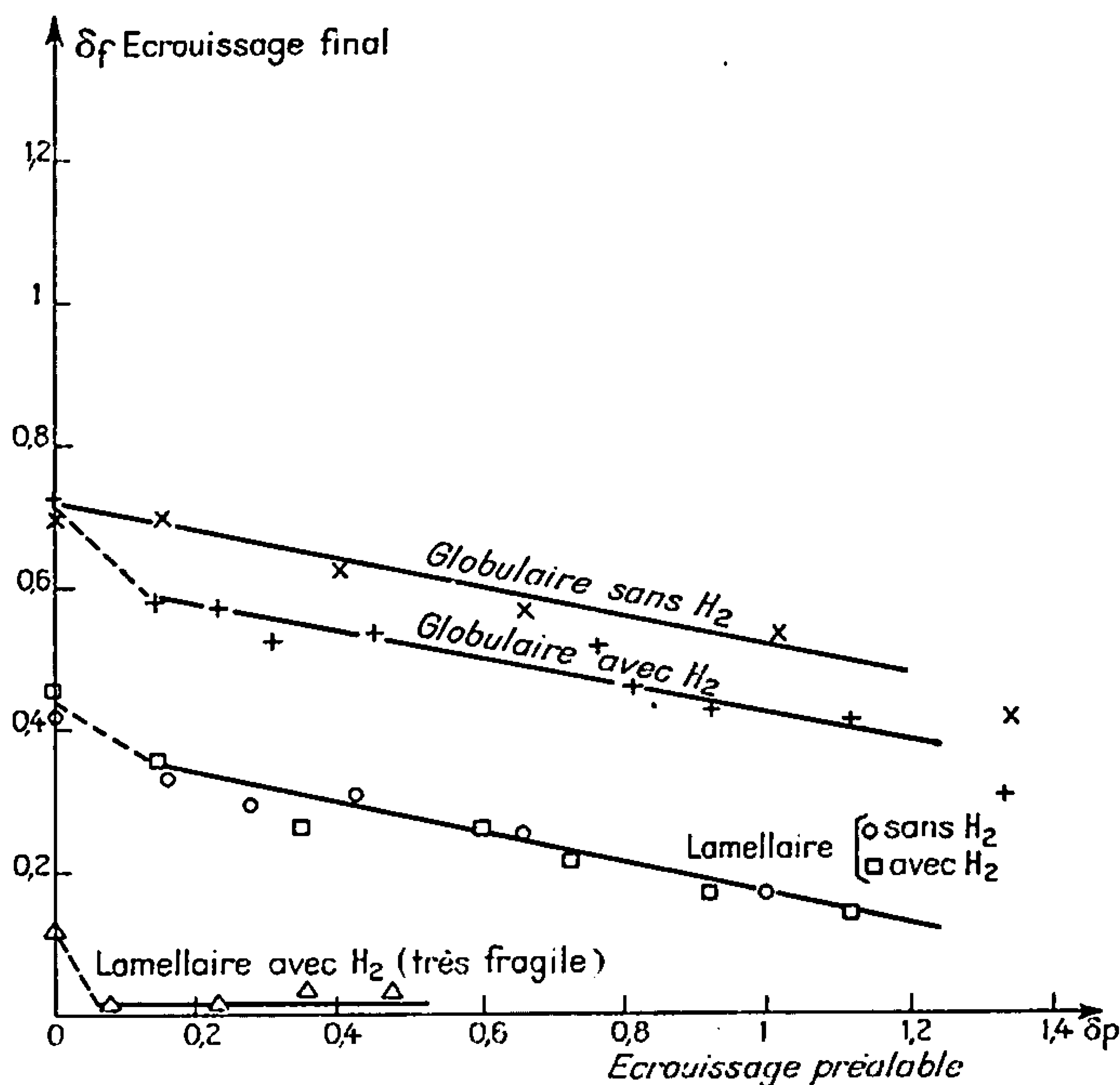


Fig. 4. — Acier C = 0,34 %. Ruptures dans l'azote liquide.

perlites globulaires (abaissement possible par l'hydrogène de l'énergie de surface des microfissures créées par rupture des carbures), d'autre part dans les perlites lamellaires chargées en hydrogène, pour des taux d'étirage inférieurs à 0,5, une bimodalité de rupture. Ce phénomène ([5]) a déjà été signalé, sans faire apparaître toutefois une intervention quelconque de la présence d'hydrogène.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

([1]) W. D. Biggs et P. L. Pratt, *Acta Metallurg.*, 6, 1958, p. 694.
([2]) P. Bastien et P. Azou, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 69.
([3]) P. Bastien et P. Amiot, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2238.
([4]) C. J. Mc Mahon et Morris Cohen, *Acta Metallurg.*, 13, 1965, p. 591.
([5]) J. Barry Lean et J. Plateau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1196.

(Centre de Recherches de Physique
de l'École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e
et *Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par dilatométrie isotherme et microscopie électronique de la décomposition de l'austénite résiduelle dans un alliage fer-carbone-silicium à 2,0 % de carbone et 0,5 % de silicium trempé de 1130 à — 5°C.* Note (*) de M. ANDRÉ SIMON, présentée par M. Georges Chaudron.

Grâce à la stabilisation du carbure ε par le silicium on peut séparer par dilatométrie isotherme la transformation de l'austénite résiduelle de celle des carbures. On distingue par microscopie et diffraction électroniques le carbure ε formé dans l'austénite de celui qui précipite dans la martensite.

Nos études ont été effectuées sur un alliage Fe-C-Si à 2,0 % de carbone et 0,5 % de silicium élaboré au four à induction sous vide que nous avons comparé à un alliage Fe-C à 2,4 % de carbone élaboré dans les mêmes conditions. Nous avons austénitisé ces alliages sous vide à 1130°C pendant 20 mn puis nous les avons trempés dans l'eau salée à —5°C (1).

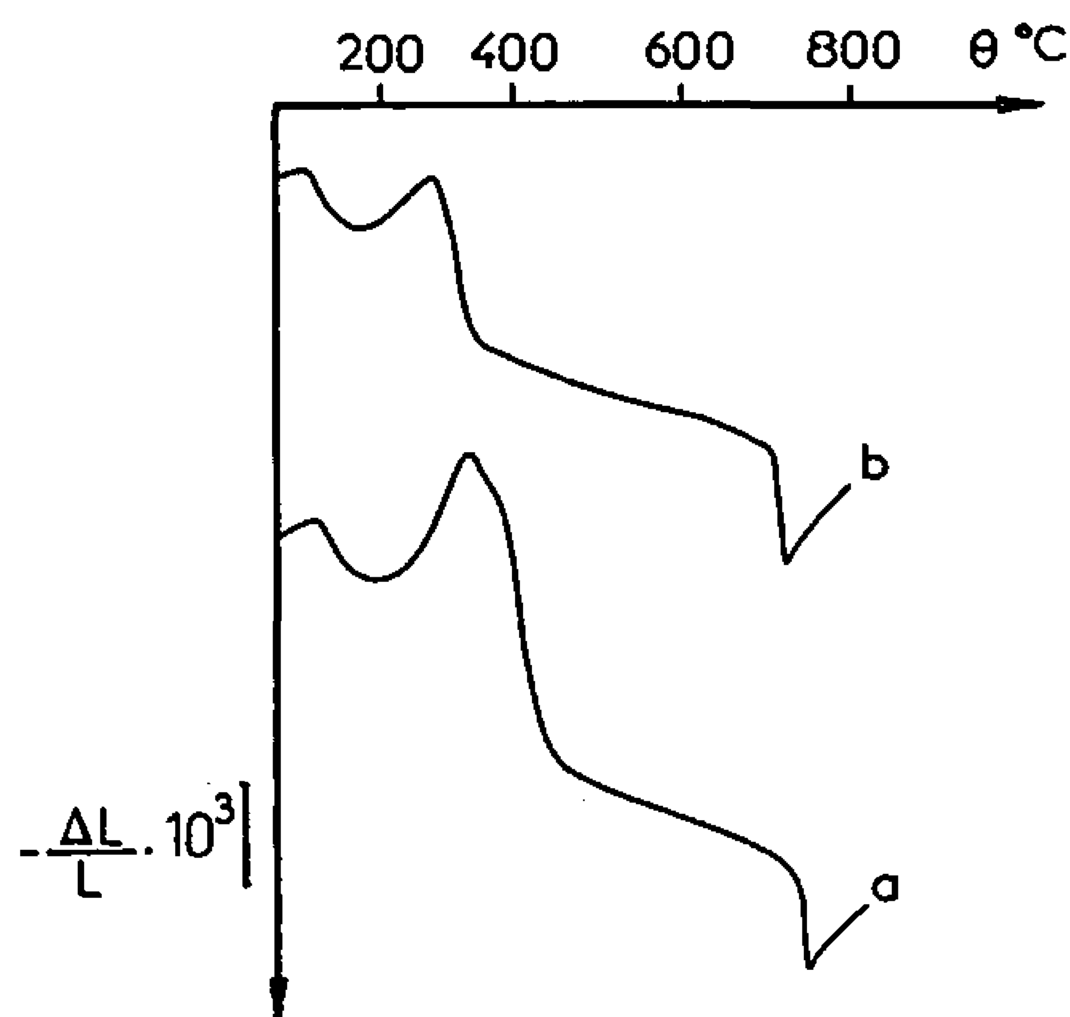


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermodilatométrique différentielle en température croissante (v_c = 300°C/h) sur : (*a*) l'alliage Fe-C-Si; (*b*) l'alliage Fe-C trempés de 1130°C dans l'eau salée à —5°C.

Étapes successives du revenu : entre 90 et 180°C, contraction $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \varepsilon$ (1)-(2); entre 180 et 300°C, dilatation de décomposition de l'austénite résiduelle; entre 300 et 400°C, contraction $\varepsilon \rightarrow \chi$ (1)-(2).

On obtient une structure martensitique contenant plus de 60 % d'austénite résiduelle, de grosses aiguilles de martensite et quelques îlots de lebedurite qui témoignent du fait qu'à 1130°C l'austénite était bien saturée, soit en carbone, soit en carbone + silicium.

Les dilatométries différentielles en vitesse croissante (v_c = 300°C/h) de la figure 1 mettent en évidence les différentes étapes du revenu. Elles montrent en outre que la décomposition de l'austénite résiduelle et la

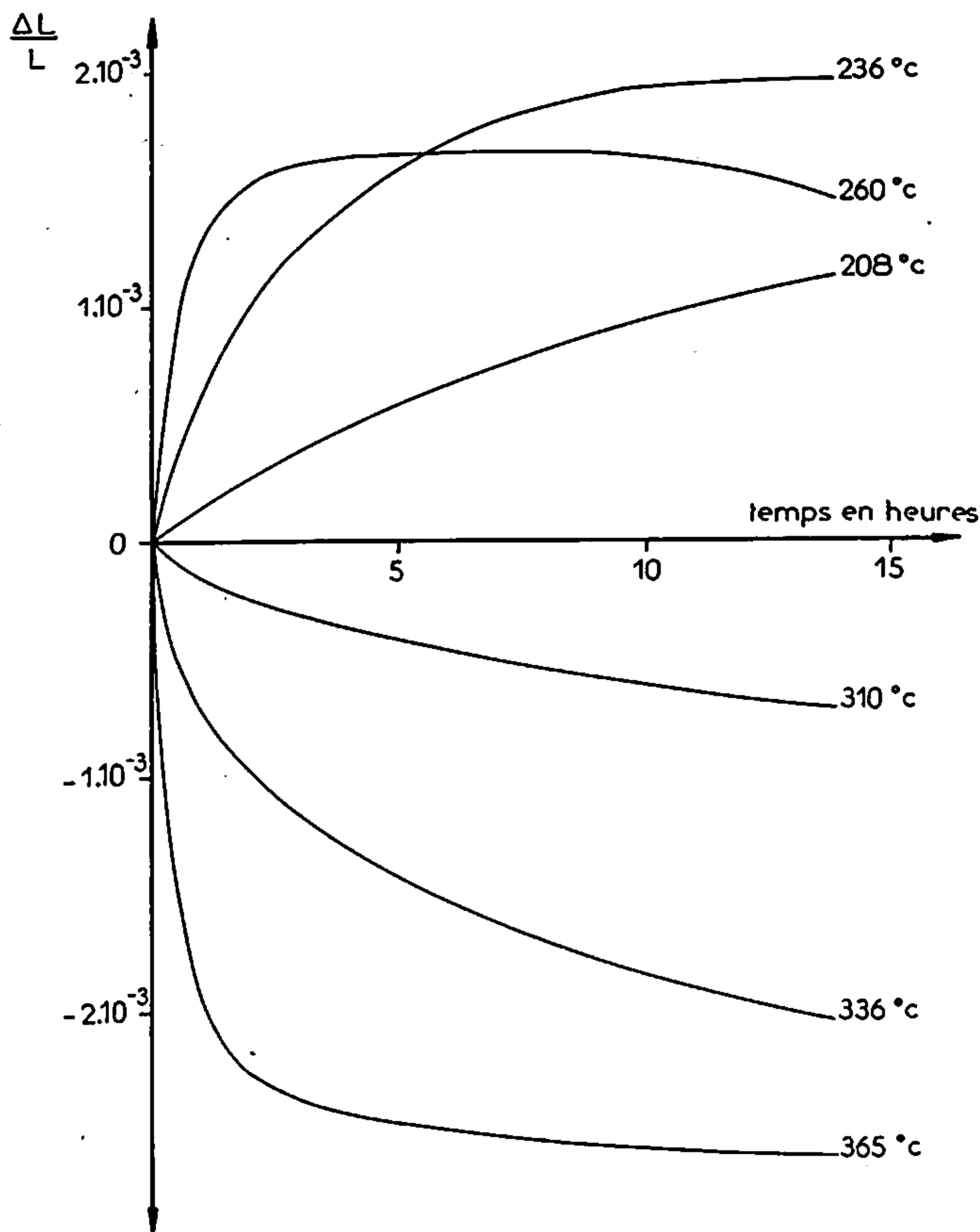


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermodilatométrique isotherme effectuées sur l'alliage Fe-C-Si à 208, 236, 260, 310, 336 et 365°C.
Dilatation (isothermes 208, 336°C et début de l'isotherme 260°C), décomposition de l'austénite résiduelle.
Contraction (fin de l'isotherme 260°C et isothermes 310, 336 et 365°C) transformation des carbures $\varepsilon \rightarrow \chi$.

transformation des carbures, $\varepsilon \rightarrow \chi$, se superposent sur un certain intervalle de températures. Cependant, on observe une amorce de séparation, due à la stabilisation du carbure ε par le silicium ([1]), dans le cas de l'alliage Fe-C-Si (courbe *a*). Nous avons pensé qu'on pourrait accentuer cette séparation des phénomènes en opérant en condition isotherme. La figure 2 représente les courbes de dilatométrie isotherme de l'alliage Fe-C-Si aux températures de 208, 236, 260, 310, 336 et 365°C. On voit que la décomposition de l'austénite se produit pratiquement seule à 208 et même à 236°C tandis que la transformation de carbures, $\varepsilon \rightarrow \chi$, se produit seule à 310, 336 et 365°C. A 260°C on observe successivement une prédominance de l'une puis de l'autre des deux transformations.

Les courbes de la figure 3 montrent que dans le cas de l'alliage Fe-C la séparation est beaucoup moins nette parce que le carbure ε commence à se transformer à plus basse température. A 236 et 259°C les deux phénomènes se superposent. Cependant la décomposition de l'austénite l'emporte au début et la transformation du carbure ε à la fin.

Les transformées log log $(1/1 - x) = f(\log t)$ (x, degré d'avancement de la transformation; t, temps) des courbes relatives à l'alliage Fe-C-Si (*fig.* 2) sont parfaitement linéaires pour les températures de 208 et 236°C d'une

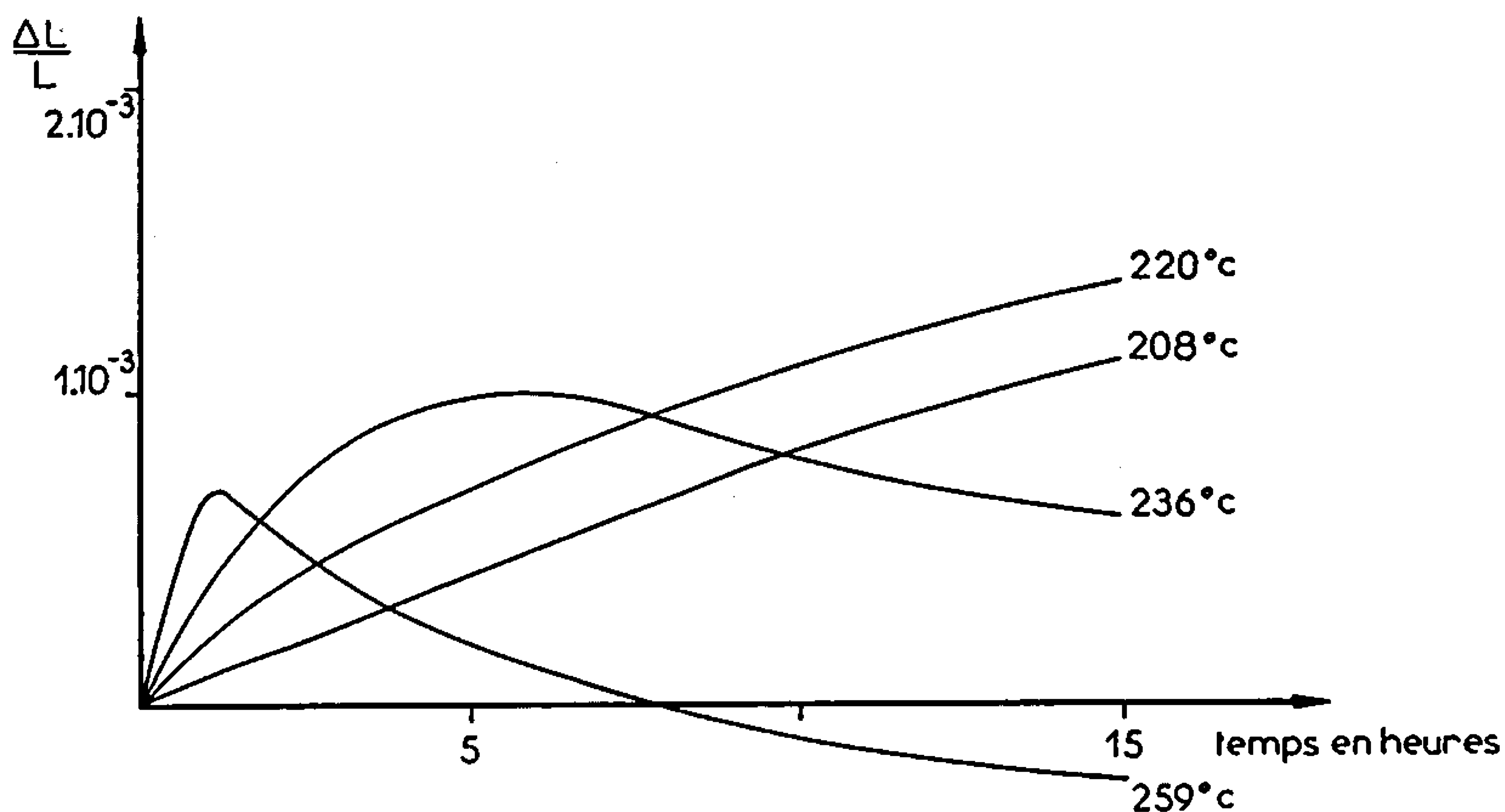


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermodilatométrique isotherme sur l'alliage Fe-C à 2,4 % C. Comme figure 2.

part, 310, 336 et 365°C de l'autre, ce qui confirme notre interprétation. Nous avons déterminé les énergies d'activation qui sont respectivement de 32 000 cal/at-g pour la décomposition de l'austénite résiduelle et de 36 000 cal/at-g pour la transformation $\varepsilon \rightarrow \chi$.

Les micrographies électroniques *a*, *b*, *c* montrent que le carbure ε formé dans la martensite est beaucoup plus fin (*a* et *b*) que celui qui apparaît

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Micrographies électroniques et clichés de microdiffraction des électrons de l'alliage Fe-C-Si trempé de 1130 à —5°C (eau salée) puis revenu pendant 15 h à 236°C. Polissage au diamant de 0,2 μ, attaque au nital. Réplique double d'extraction collodion-carbone.

(*a*) Micrographie électronique (G × 20 000); *au centre*, l'austénite revenue : carbures à structure grossière; de part et d'autre, la martensite revenue : carbures très fins.

(*b*) Micrographie électronique (G × 60 000). Aiguille de martensite revenue : carbures très fins.

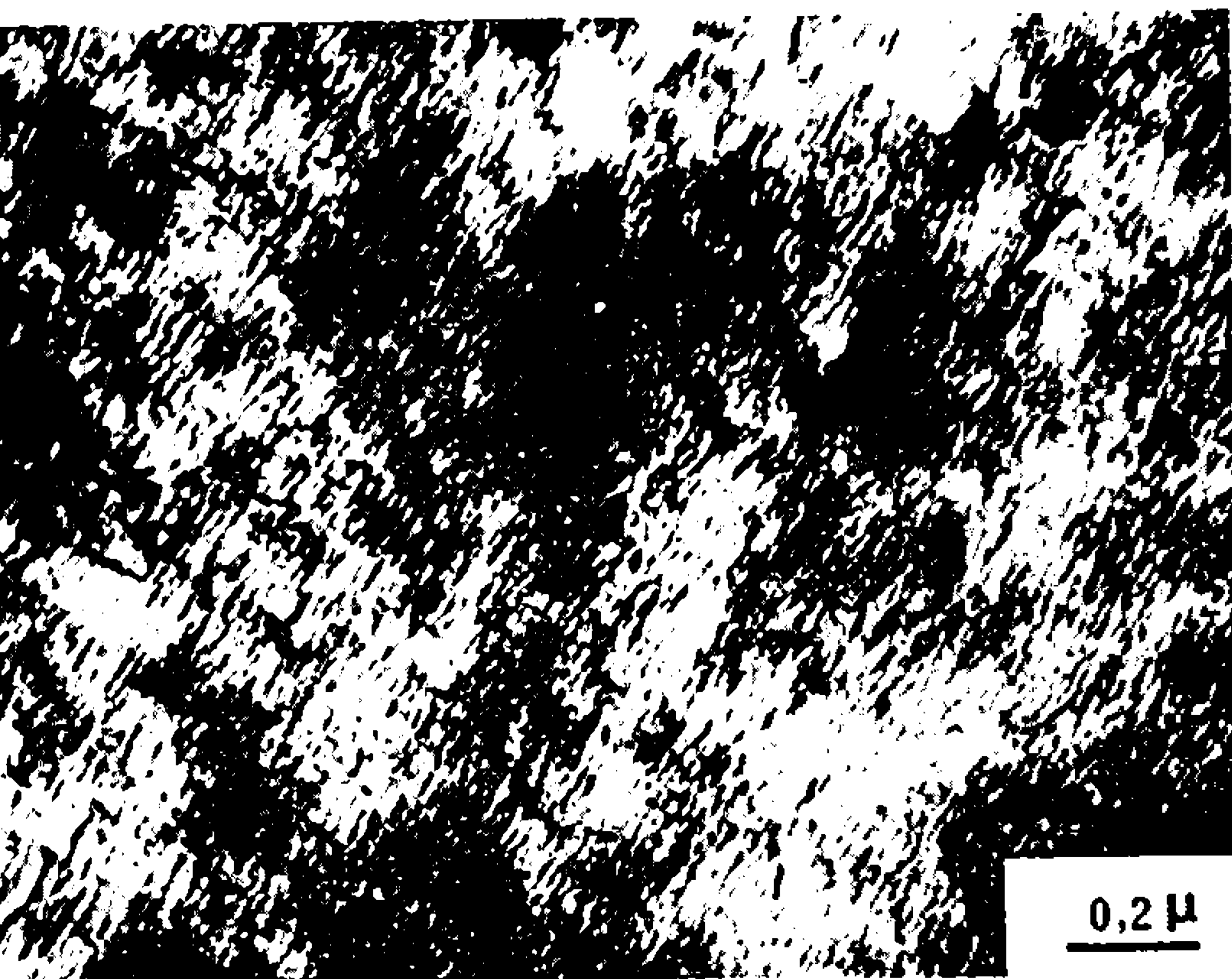
(*c*) Micrographie électronique (G × 60 000). Plage d'austénite revenue : carbures à structure grossière.

(*d*) Cliché de microdiffraction des électrons de la martensite revenue (micrographie *b*).

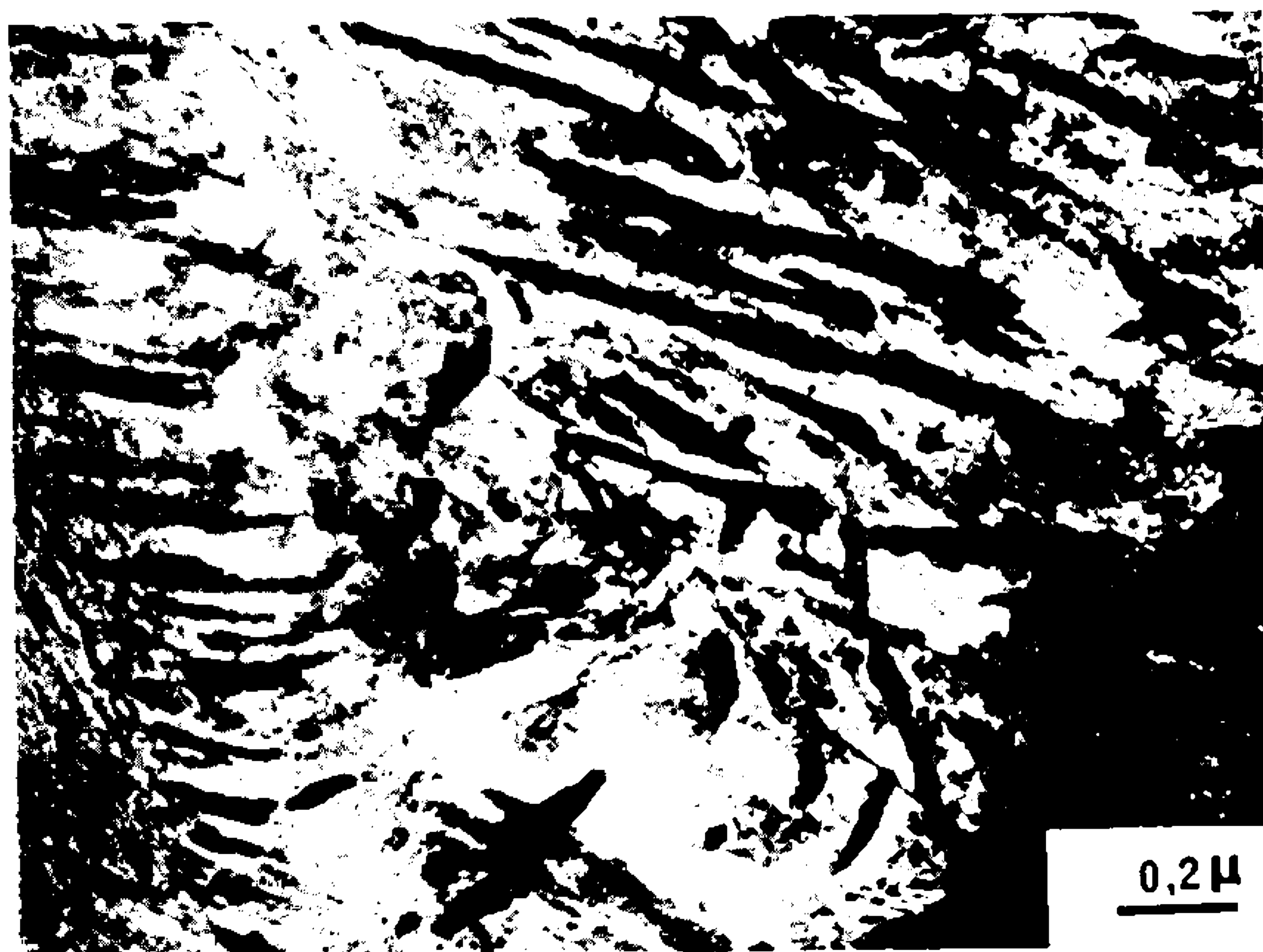
(*e*) Cliché de microdiffraction des électrons de l'austénite revenue (micrographie *c*).



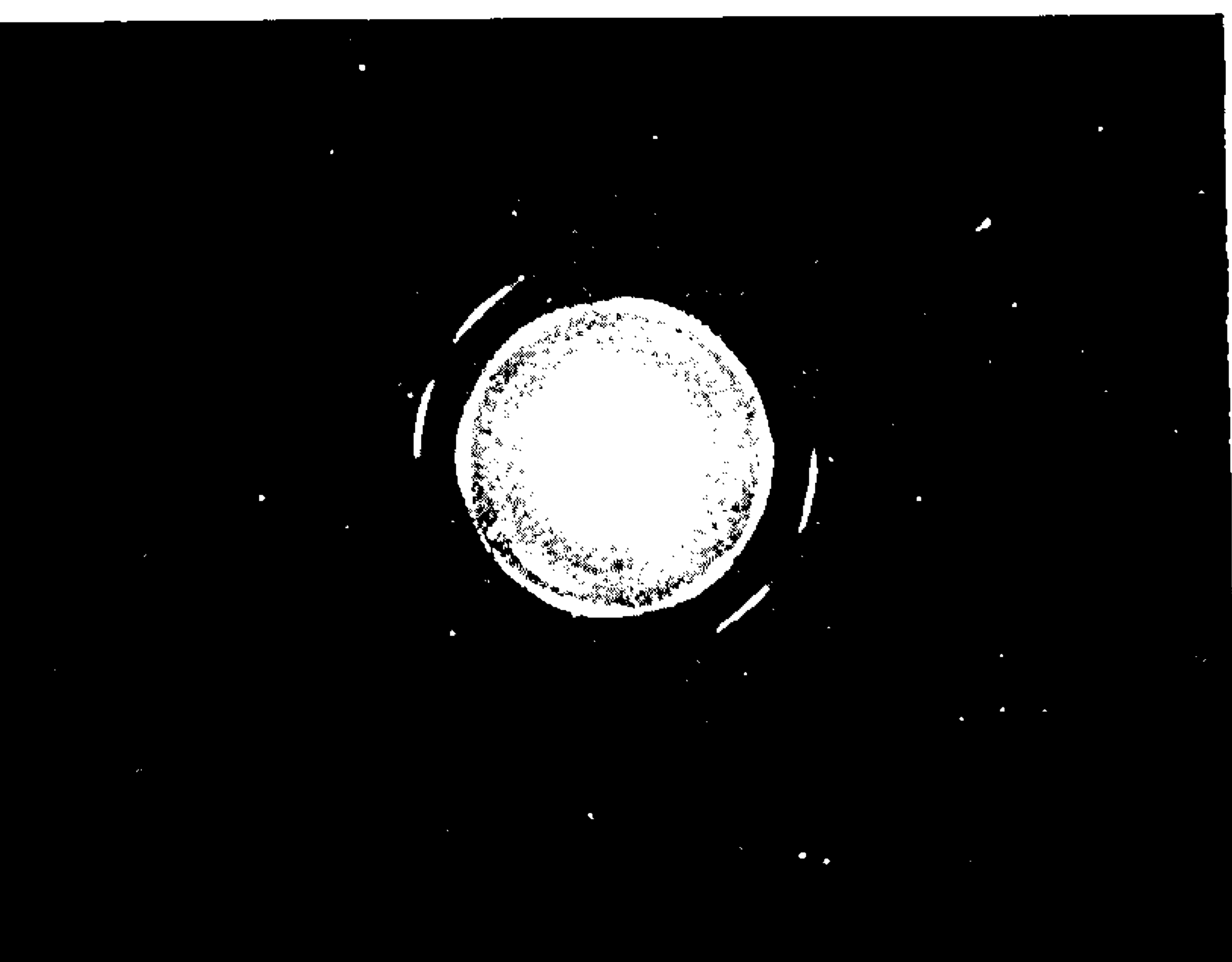
a



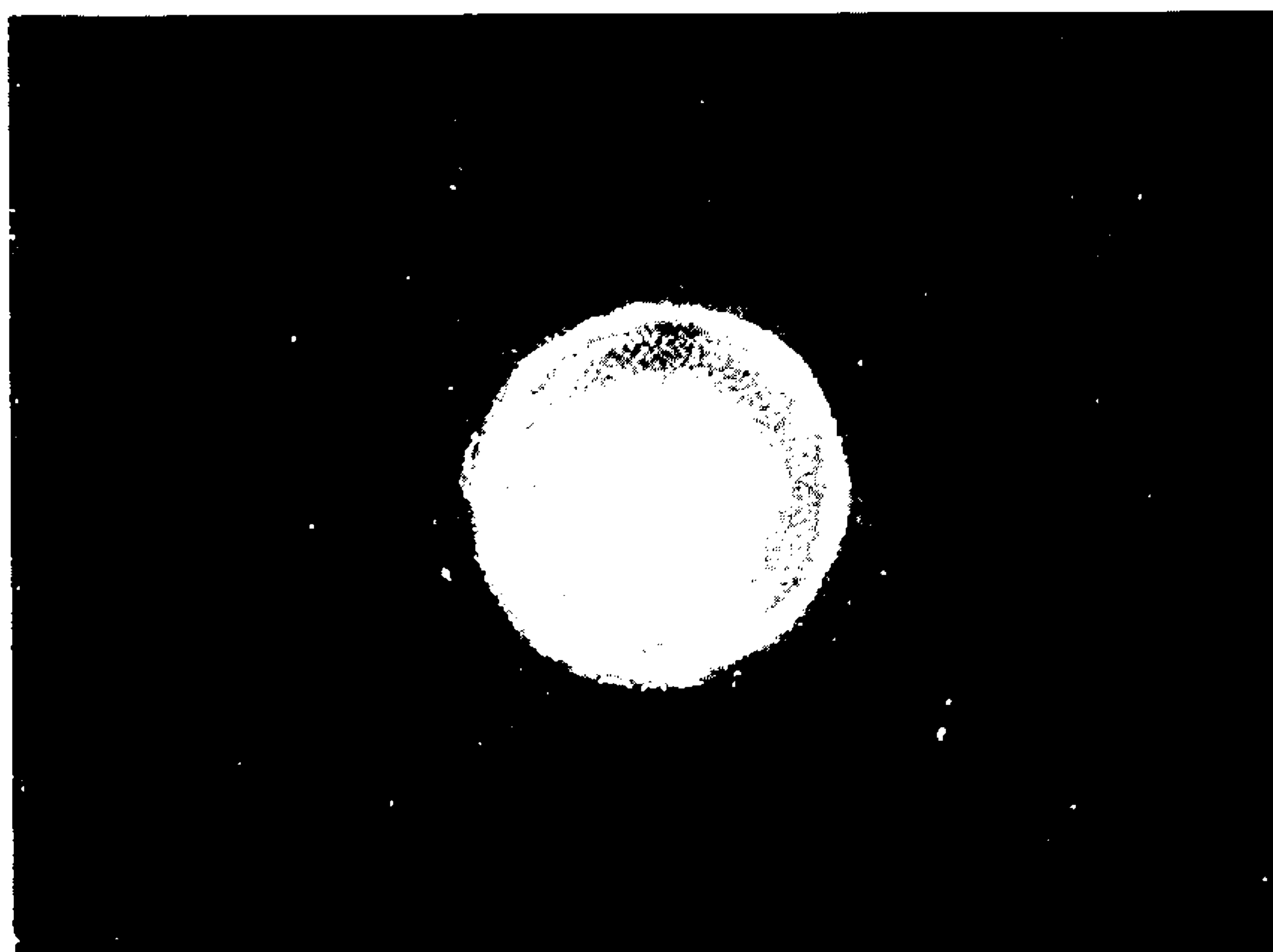
b



c



d



e

dans l'austénite résiduelle (*c*). Le cliché de microdiffraction (*d*) révèle une texture d'orientation nette pour le carbure formé dans la martensite ([3]). Il semble que la cristallisation du carbure ε de l'austénite (*e*) soit beaucoup moins homogène. On observe en effet quelques gros cristallites donnant des taches individuelles, des cristaux très fins possédant toutes les orientations possibles et aussi des cristaux orientés présentant des imperfections de structure.

(*) Séance du 2 octobre 1967.

([1]) P. FAU, *Thèses*, Nancy, 1966.
([2]) P. FAU, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 171 et 1916.
([3]) J. POMEY, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, n° 6, 1966, p. 1509.

*(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide
de la Faculté des Sciences de Nancy
associé au C.N.R.S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la déformation par traction du zirconium et du titane sur la résistivité résiduelle et sur la densité de dislocations.* Note (*) de MM. **Claude Brehm** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de ce travail est de relier, dans le cas du zirconium et du titane, métaux de structure hexagonale compacte, l'augmentation de la densité de dislocations, introduites lors d'une déformation par traction, aux variations de la résistivité électrique résiduelle et de la contrainte de traction.

Le zirconium utilisé est un métal Van Arkel de haute pureté [1]. Dans le cas du titane nous disposions de deux nuances, un titane Kroll (noté A) ainsi qu'un titane plus pur (B), d'origine électrolytique, refondu par bombardement électronique. Les caractéristiques de ces deux nuances ont été données dans une Note précédente [2].

Des éprouvettes de traction de ces deux métaux furent découpées parallèlement à la direction de laminage dans des tôles laminées à un taux de réduction en section de 98 % environ, puis furent recuites sous vide durant 1 h à 800°C. Elles furent ensuite tractionnées à divers taux d'allongement s'étendant de 0 % à la rupture, soit sensiblement 25 %. Les mesures de résistivité électrique furent effectuées à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide (20°K).

Compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux, (*fig.* 1 et 2) l'augmentation de la résistivité résiduelle $\Delta\rho$ peut être représentée par une relation linéaire, en fonction de l'allongement rationnel $\varepsilon = \mathrm{Log}\, L/L_0$ où L_0 et L représentent les longueurs avant et après traction. Les équations obtenues par la méthode des moindres carrés sont les suivantes, $\Delta\rho$ étant exprimé en ohms-mètres :

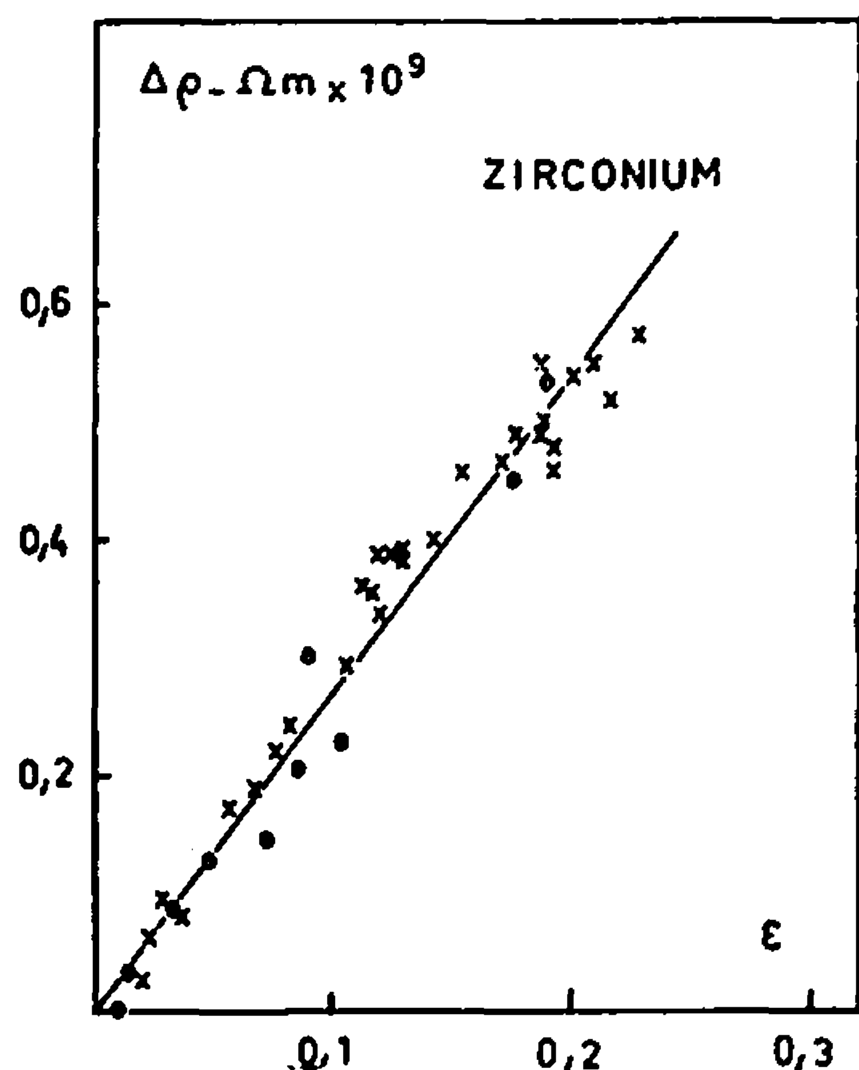
pour le zirconium : $\Delta\rho = 2{,}7.10^{-9}$;

pour le titane : $\Delta\rho = 7{,}6.10^{-9}$.

Par ailleurs l'examen en transmission au microscope électronique de ces éprouvettes, après traction, amincies électrolytiquement [3] ou chimiquement [2] nous a permis d'étudier la répartition des dislocations introduites lors de la déformation et de déterminer les densités de dislocations. Les mesures étaient effectuées selon la méthode de Ham [4], sur un minimum de dix plages différentes, pour chaque taux de traction. L'épaisseur des lames examinées était de 2 000 Å dans le cas du zirconium et de 3 000 Å dans le cas du titane. Les éprouvettes de zirconium se déforment en traction uniquement par glissement prismatique. Par contre le titane présente un type de déformation plus complexe, caractérisé notamment par une contribution importante du maclage.

Compte tenu de la dispersion inhérente à la méthode de comptage, une corrélation linéaire peut être établie entre la densité N (exprimée

en m^{-2}) et l'allongement rationnel ε (*fig.* 3). Elle se traduit par l'expression $N = 4,35.10^{14}\varepsilon$ dans le cas du zirconium et $N = 5,2.10^{14}\varepsilon$ dans le cas du titane.



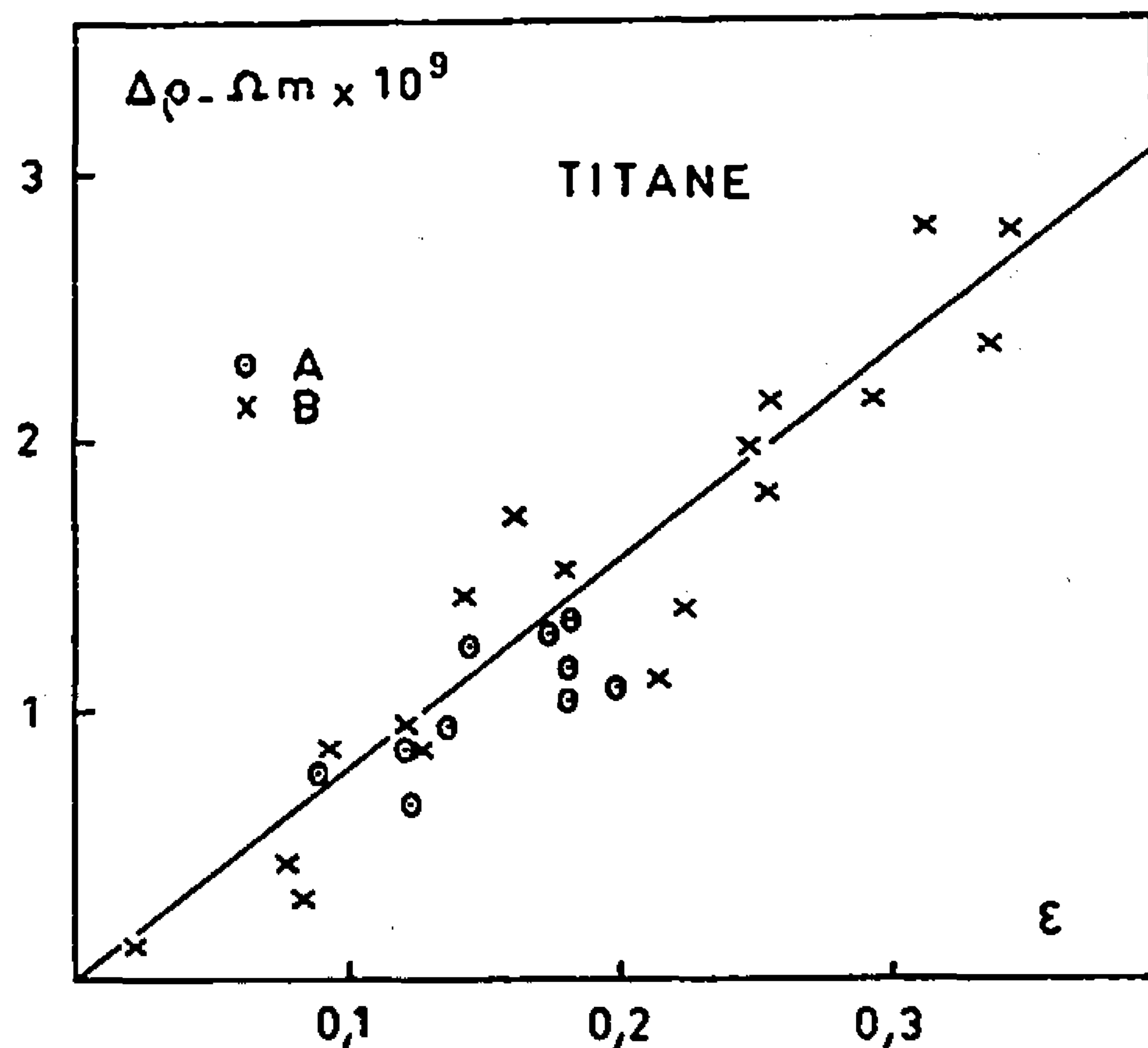


Fig. 1. Fig. 2.

Augmentation de la résistivité du zirconium et du titane en fonction de l'allongement rationnel.

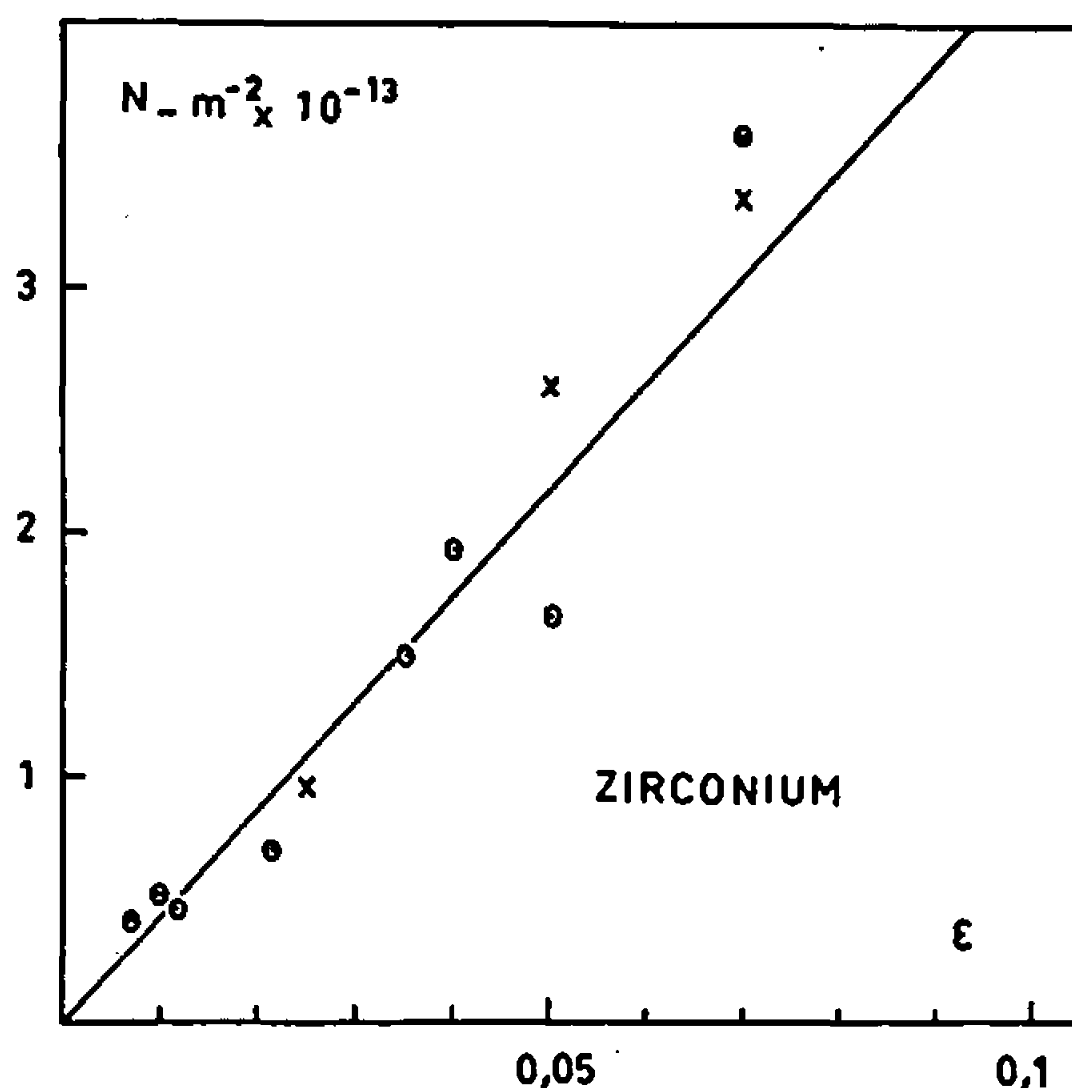


Fig. 3.

Fig. 3. — Augmentation de la densité de dislocations du zirconium en fonction de l'allongement rationnel.

La déformation par traction introduit donc dans le zirconium et dans le titane, pour un taux d'allongement identique, des densités de dislocations très voisines. Par ailleurs, l'influence spécifique d'une dislocation de longueur unité sur la résistivité de ces deux métaux $\Delta\rho/N$ se déduit des

résultats obtenus. En l'exprimant en ohms-m^3, elle est de $6{,}2.10^{-24}$ dans le cas du zirconium et de $14{,}6.10^{-24}$ dans le cas du titane. La contribution d'une dislocation à la résistivité électrique résiduelle apparaît être pour ces deux métaux hexagonaux, relativement élevée si l'on compare ces valeurs à celles habituellement admises pour les métaux cubiques à faces centrées ([5]). Cette constatation est en accord avec des observations de Bazinski ([5]). Cet auteur calcule, sur la base d'un modèle théorique une contribution $\Delta\rho/N = 8{,}6.10^{-24}\Omega\text{-m}^3$, pour le zirconium, qui du point de vue ordre de grandeur est compatible avec la valeur que nous présentons.

Les courbes enregistrées durant la traction de ces deux métaux montrent que la contrainte vraie appliquée σ peut se représenter en fonction de l'allongement rationnel ε par une relation de la forme $\sigma = K\varepsilon^n$, où l'exposant n est caractéristique du phénomène de durcissement. Il présente des valeurs remarquablement constantes (0,27 pour le titane, 0,28 pour le zirconium). Compte tenu des relations linéaires existant entre la densité de dislocations N, l'augmentation de résistivité $\Delta\rho$ et l'allongement rationnel ε, on est amené à conclure que la charge σ croît approximativement comme la racine quatrième ($n = 0{,}25$) de la densité de dislocations et de l'augmentation de résistivité.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) Analyse (concentrations pondérales $\times 10^6$) : O, 20; N, 13; H, 15; C, < 50; Hf, 75; Fe, 12; Al, 5. Les éléments Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, W, V, Cl, Br, I sont à des concentrations inférieures à 10^{-6}.

([2]) C. Brehm et P. Lehr, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 668.

([3]) J. Pollard, Mme J. Rzepski et P. Lehr, *IXe Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1965, p. 123; *Mém. scient. Rev. Mét.*, 5, 1966, p. 473.

([4]) R. K. Ham, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 1177.

([5]) Z. S. Bazinski, J. S. Dugdale et A. Howie, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 1989.

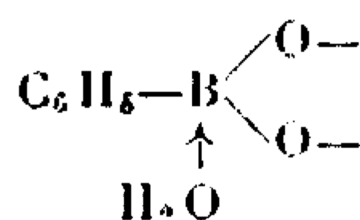
(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polyesters boroniques autochélatés résistant à l'hydrolyse.* Note (*) de MM. **Michel François** et **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation du N-diméthylaminobenzyl *o*-boronate d'éthyle avec l'hydroquinone et l'alcool téréphtalique fournit des polycondensats très stables à l'air et à l'hydrolyse.

La condensation de l'acide N-diméthylaminobenzyl *o*-boronique avec des diols aliphatiques conduit à des polyesters linéaires lorsque la chaîne carbonée est assez longue pour éviter la cyclisation. C'est ainsi que nous avons obtenu avec le décanediol un polymère linéaire de faible poids moléculaire, soluble dans les solvants usuels, mais sensible aux agents chimiques. En particulier, on ne retrouve pas dans ces polymères la stabilité à l'hydrolyse observée avec les esters cycliques de l'acide boronique chétalé.

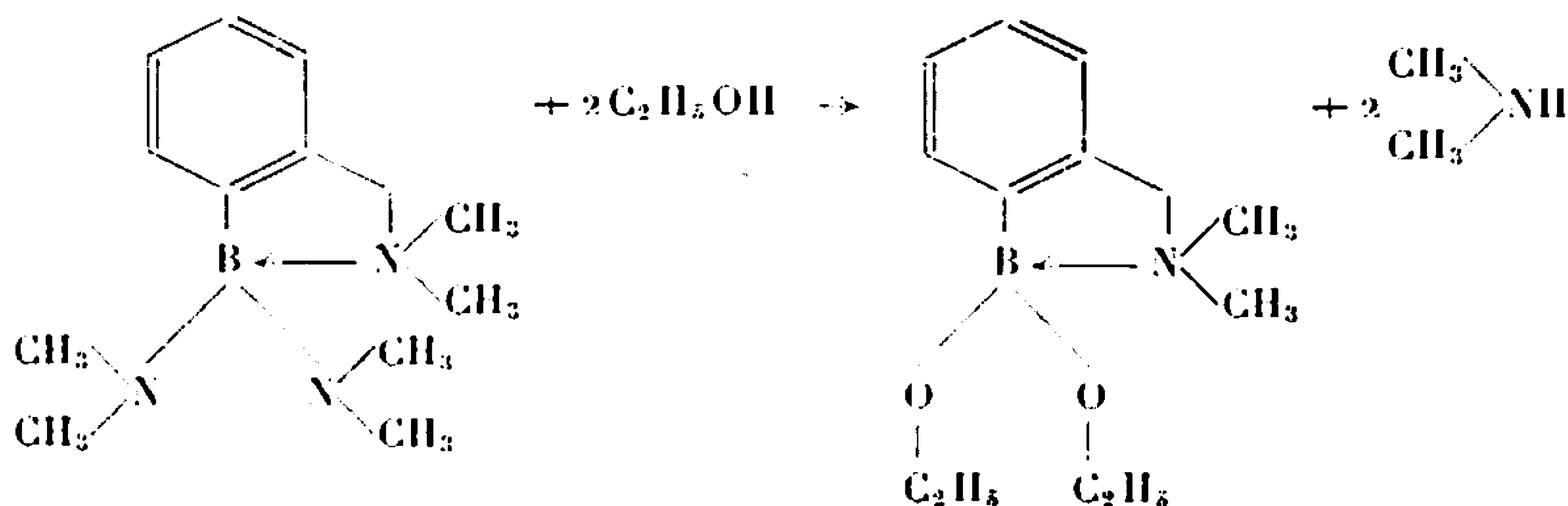
Nous avons alors envisagé d'opérer la condensation avec l'hydroquinone et l'alcool téréphtalique, qui en augmentant l'encombrement de la répartition électronique au voisinage du bore, pouvaient amener un accroissement de stabilité. L'encombrement stérique, la saturation de la couche électronique externe du bore, s'opposent en effet à la formation du complexe



étape préliminaire de l'hydrolyse des boronates [1].

Le dérivé diaminé de l'acide boronique a été utilisé à froid avec succès pour la préparation des esters cycliques. Nous avons préféré ici effectuer la condensation à partir du diester éthylique de l'acide boronique, qui a permis d'éviter les réactions parasites observées dans l'alcoolyse du dérivé diaminé lorsque la température de réaction est élevée.

Le N-diméthylaminobenzyl *o*-boronate d'éthyle est préparé par alcoolyse, à reflux de toluène, du N-diméthylaminobenzyl *o*-bis-(diméthylamino) borane précédemment préparé [2] :



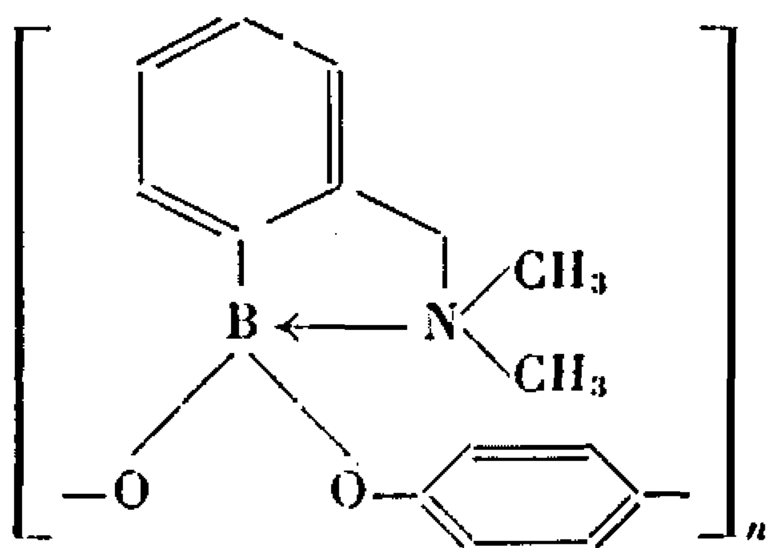
L'ester est purifié par distillation à 96-97° sous 1 mm de mercure, c'est un liquide incolore lentement hydrolysé à l'air.

Analyse élémentaire : calculé %, C 66,44; H 9,36; N 5,96; B 4,60; trouvé %, C 66,57; H 9,65; N 6,33; B 4,90.

Condensation avec l'hydroquinone. — Le diester boronique est chauffé, sous atmosphère d'azote anhydre, à reflux de toluène, avec la quantité stœchiométrique d'hydroquinone. Après évaporation du toluène, la condensation est poursuivie avec élimination des fractions légères par une semi-distillation moléculaire vers 150° sous un vide de 0,05 mm de mercure.

La poudre blanche obtenue est infusible, stable thermiquement jusqu'à 250° où elle jaunit légèrement, très stable à l'air et insoluble dans les solvants usuels des polyesters boroniques, chloroforme, alcool, tétrachlorure de carbone, diméthylformamide.

Son analyse élémentaire, très sensiblement différente de celles du mono- ou du diester linéaire qui auraient pu se former, renforce l'hypothèse d'une structure macromoléculaire ayant pour motif :



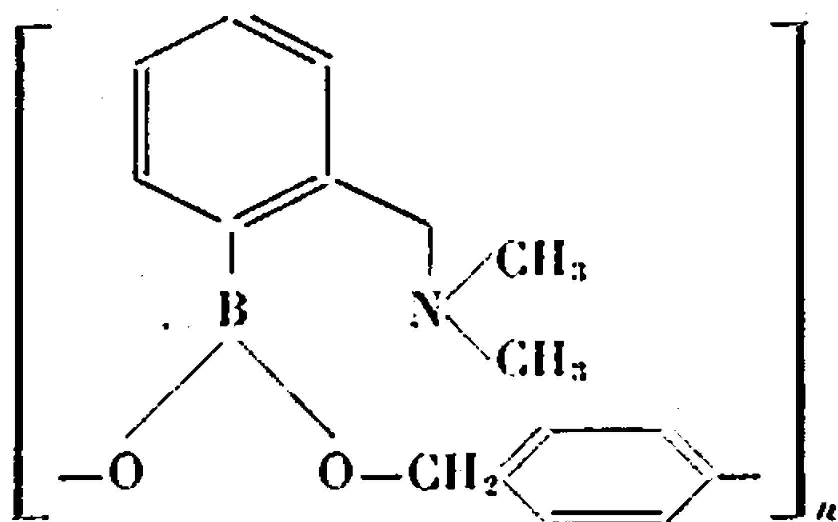
Analyse : calculé %, C 71,21; H 6,32; N 5,53; B 4,28; trouvé %, C 71,04; H 6,73; N 5,63; B 4,53.

La stabilité de ce polymère à l'hydrolyse est excellente, mais il rentre dans la catégorie fréquente de polymères borés thermiquement et hydrolytiquement stables, mais insolubles, soit en raison de l'encombrement du motif monomère, soit par le jeu d'une réticulation due à des réactions secondaires.

Son insolubilité rend toute mesure de masse moléculaire impossible, le dosage des groupes terminaux ne pouvant non plus être envisagé avec des polyesters boriques.

Condensation avec l'alcool téréphtalique. — La réaction de transestérification effectuée à reflux de toluène dans un premier temps, suivie d'une réaction en masse à 220° sous vide poussé, fournit une poudre blanche très stable à l'air, se ramolissant vers 235°, insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène, l'éther, soluble dans le chloroforme avec dégradation.

L'analyse élémentaire (calculé % pour le motif monomère ci-après, C 72,65; H 7,12; N 4,99; B 3,85; trouvé %, C 72,15; H 74,69; N 4,74; B 3,65) confirme la structure macromoléculaire de ce composé :



La stabilité au contact de l'air ou de l'eau du polymère est bonne, mais l'instabilité en solution souvent observée pour les polymères du bore décrits précédemment, empêche toute mesure de masse moléculaire.

La présence de la liaison de coordination N → B stabilisant la répartition électronique du bore, l'encombrement stérique autour de l'atome du bore, confèrent aux polymères décrits une bonne stabilité à l'hydrolyse, mais semblent responsables d'une mauvaise solubilité des produits obtenus.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

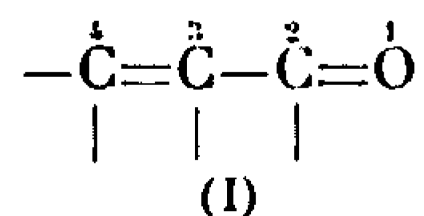
(1) STEINBERG et D. L. HUNTER, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 174.
(2) M. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1092.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
2-8, *rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Détermination par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, dans l'approximation de Hückel et par la technique ω, de l'effet bathochrome des substituants méthyles sur le maximum d'absorption de la bande N → V des substances présentant le squelette* $>C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$. Note (*) de MM. **Robert Luft** et **José Basso**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cas des α-énals et α-énones les valeurs de l'énergie de première transition N → V calculée à l'aide de la méthode H. M. O-L. C. A. O. et de la méthode S. C. F.-ω, ω', ω″ permettent de déterminer un incrément Δλ de la position du maximum d'absorption ultraviolette égal à 12 ou 10 nm par méthyle. Ces valeurs sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales.

Dans une Note précédente (1) nous avions mis en évidence la répartition des charges π nettes, en fonction de la position et du nombre des substituants alcoyles fixés sur le squelette



(I)

Il nous est apparu intéressant de montrer que tant par la méthode H. M. O.-L. C. A. O. que par une technique autocohérente telle que la méthode ω, ω', ω″ [(2), (3), (4)] il est aisé de retrouver les valeurs des incréments empiriques que R. B. Woodward (5) puis L. F. et M. Fieser (6) ont mis en évidence en étudiant le maximum d'absorption ultraviolette de systèmes insaturés conjugués qui diffèrent entre eux par la seule position de groupements alcoyles.

En effet, en partant d'un jeu d'intégrales coulombiennes α_i et d'intégrales d'échanges β_{ij} connues (7) et en tenant compte de l'effet perturbateur δ_i des groupements méthyles (8), nous avons pu calculer l'énergie de la première transition N → V pour l'ensemble des molécules issues de la substitution progressive du squelette de base (I) par des méthyles.

Dans le cas de la méthode ω, ω', ω″, nous avons sélectionné les coefficients

$$\omega = 1,4 \qquad \omega' = \frac{\omega}{1,5} \qquad \text{et} \qquad \omega'' = \frac{\omega}{2,2} \qquad [(9) \text{ à } (13)]$$

qui, dans l'état actuel des connaissances, semblent convenir le mieux.

Les valeurs obtenues pour ces énergies, par chacune des méthodes signalées, sont rassemblées dans le tableau. Nous y avons fait figurer aussi les valeurs Δλ en nanomètres qui se déduisent de ces énergies. Dans les deux séries de résultats, les valeurs Δλ sont assez proches les unes des autres. Néanmoins pour la discussion nous ne retiendrons que celles obtenues par la méthode ω, ω', ω″, dont on sait qu'elles conduisent à des résultats plus affinés.

Molécules.	Nombre de méthyles portés par les atomes			H.M.O-L.C.A.O-énergie			S.C.F.-ω, ω′, ω″-énergie		
	2.	3.	4.	en |β| (*).	en eV.	Δλ (nm).	en |β|.	en eV.	Δλ (nm).
$CH_2=CH—CH=O$	0	0	0	1,580	5,545	0	1,607	5,640	0
$CH_3—CH=CH—CH=O$	0	0	1	1,505	5,280	11,2	1,538	5,398	9,9
$(CH_3)_2—C=CH—CH=O$	0	0	2	1,433	5,028	23,0	1,469	5,157	20,6
$CH_2=C(CH_3)—CH=O$	0	1	0	1,497	5,253	12,4	1,526	5,357	11,6
$CH_3—CH=C(CH_3)—CH=O$	0	1	1	1,415	4,967	26,0	1,453	5,099	23,3
$(CH_3)_2—C=C(CH_3)—CH=O$	0	1	2	1,338	4,696	40,4	1,380	4,845	36,1
$CH_2=CH—C(CH_3)=O$	1	0	0	1,576	5,531	0,6	1,595	5,600	1,6
$CH_3—CH=CH—C(CH_3)=O$	1	0	1	1,503	5,275	11,5	1,529	5,368	11,1
$(CH_3)_2C=CH—C(CH_3)=O$	1	0	2	1,433	5,028	23,0	1,463	5,135	21,6
$CH_2=C(CH_3)—C(CH_3)=O$	1	1	0	1,495	5,248	12,6	1,521	5,340	12,4
$CH_3—CH=C(CH_3)—C(CH_3)=O$	1	1	1	1,415	4,968	26,0	1,450	5,089	23,8
$(CH_3)_2—C=C(CH_3)—C(CH_3)=O$	1	1	2	1,339	4,701	40,1	1,378	5,840	36,4

(*) β = — 6,5 eV (A. Julg, Communication personnelle).

L'analyse détaillée de ces résultats permet de faire apparaître des incréments distincts pour chacun des substituants ([14]). Cependant, on peut se borner à comparer entre eux les dérivés correspondant aux quatre séries suivantes :

— Aldéhydes portant tous un méthyle en 3 et méthylés ou non en 4;
— Cétones portant toutes un méthyle en 3 et méthylées ou non en 4;
— Aldéhydes ne portant pas de substituant en 3 et méthylés ou non en 4;
— Cétones ne portant pas de substituant en 3 et méthylées ou non en 4.

Pour les deux premières séries l'incrément $\Delta\lambda$ moyen calculé est de 12,1 nm lorsqu'on passe d'un terme portant n substituants à $n+1$ substituants.

Pour les deux autres séries l'incrément $\Delta\lambda$ moyen calculé est de 10,1 nm lorsqu'on passe d'un terme portant n substituants à $n+1$ substituants.

Ces valeurs encadrent assez bien les incréments déterminés expérimentalement par R. B. Woodward ([5]); ce dernier indique une valeur uniforme $\Delta\lambda = 11$ nm par méthyle, quel que soit l'atome de carbone (atome 3 ou atome 4) sur lequel sont fixés les substituants méthylés. Une comparaison directe avec les incréments donnés par L. F. Fieser et M. Fieser ([6]) n'est pas simple, le choix des composés de base n'étant pas le même. Cependant les différences entre leurs $\Delta\lambda$ et ceux que nous avons calculés sont faibles.

Enfin, autant Woodward que les Fieser ont basé leurs résultats exclusivement sur les composés cétoniques, tandis que les nôtres s'appliquent aussi aux aldéhydes.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) R. Luft et J. Basso, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 126.
([2]) G. W. Wheland et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 264.
([3]) W. Kuhn, *Tetrahedron*, 19, 1963, Suppl. 2, p. 88 et 389.
([4]) A. Streitwieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4123.
([5]) R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1942, p. 1123.
([6]) L. F. Fieser et M. Fieser, *Steroids*, Reinhold Publ.-Corp., New York, 1959, p. 19.
([7]) M. Bonnet et M. Cocordano, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1705.
([8]) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 291.
([9]) A. Streitwieser Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4123.
([10]) N. Muller, L. W. Pickett et R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4770.
([11]) N. Muller et R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3489.
([12]) A. Streitwieser Jr et P. M. Nair, *Tetrahedron*, 5, 1959, p. 149.
([13]) E. J. Vincent, R. Phan-Tan-Luu et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3532.
([14]) R. Luft et J. Basso, *Bull. Soc. chim. Fr.* (Mémoire à paraître).

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, parc Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Explosion des mélanges gazeux d'hydrogène, d'oxyde azoteux et d'oxyde azotique.* Note (*) de MM. **Jacky Bonnefois** et **Michel Destriau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La pression au-dessus de laquelle se produit une explosion dans les mélanges gazeux H_2-N_2O-NO met en évidence le rôle inhibiteur joué par NO. En supposant que cette inhibition provient de la réaction $NO + O \rightarrow NO_2$, nous proposons une équation qui représente assez bien le phénomène.

La mesure, pour différentes valeurs de la température θ, de la pression limite P, au-dessus de laquelle se produit une explosion des mélanges :

$$H_2 + 15(x N_2O + y NO) \qquad \text{avec} \quad x + y = 1$$

donne les courbes $P = f(\theta)$ (*fig.* 1), correspondant aux diverses valeurs de y.

L'allure générale du phénomène est la même que celle déjà trouvée (1) pour les mélanges H_2-N_2O; l'addition progressive de NO se traduit par un décalage vers les températures supérieures de tout le domaine d'explosion. L'oxyde azotique joue donc un rôle que nous pouvons qualifier d'inhibiteur. On voit que nous n'avons pas trouvé les pressions limites des mélanges H_2-NO; en effet, quand x tend vers zéro et y vers 1, le domaine d'explosion atteint rapidement une région où les valeurs de la température et de la pression dépassent les possibilités de notre appareillage.

Nous introduisons le mélange étudié, brutalement, dans une cellule de silice fondue de 18 mm de diamètre intérieur, en opérant pour chaque température à des valeurs de plus en plus faibles de la pression. Le phénomène explosif est repéré par son émission lumineuse : la flamme. La pression limite est considérée comme celle où se produit une baisse brutale, *quasi discontinue*, de l'intensité lumineuse, discontinuité traduisant le changement de régime. Au-dessous de la pression limite, la lumière émise diminue *progressivement*; suivant des travaux antérieurs (2), cette lumière serait celle de la chimiluminescence de molécules NO_2^*. La variation de l'intensité lumineuse avec la pression, donc le passage par la pression limite, est mis en évidence visuellement et, le cas échéant, contrôlé par des mesures photométriques. Dans la région précédant le passage de la pression limite par son minimum, l'intensité lumineuse devient nulle pour une valeur de la pression à peine inférieure à celle de la pression limite elle-même; ce n'est pas le cas au-delà de ce minimum.

La flamme se produisant quelques dixièmes de seconde après l'arrivée du mélange gazeux dans la cellule de réaction, nous nous sommes demandé si, au moment du démarrage du mécanisme cinétique aboutissant au

phénomène explosif, la température des gaz dans la cellule était bien celle du four, c'est-à-dire celle que nous avons mesurée et que nous avons indiquée dans la figure 1. En supposant ([3]) que la chaleur passe principalement du fait du rayonnement des parois du four à celles de la cellule, puis par conduction et convection de celles de la cellule aux gaz eux-mêmes, nous avons trouvé que, dans nos conditions de travail et, pour une température du four égale à 1000°C, la mise en température de la phase gazeuse devait se faire en 0,06 s environ, dans les plus mauvaises conditions. La température des gaz est donc très voisine de celle du four avant le déclenchement du phénomène explosif.

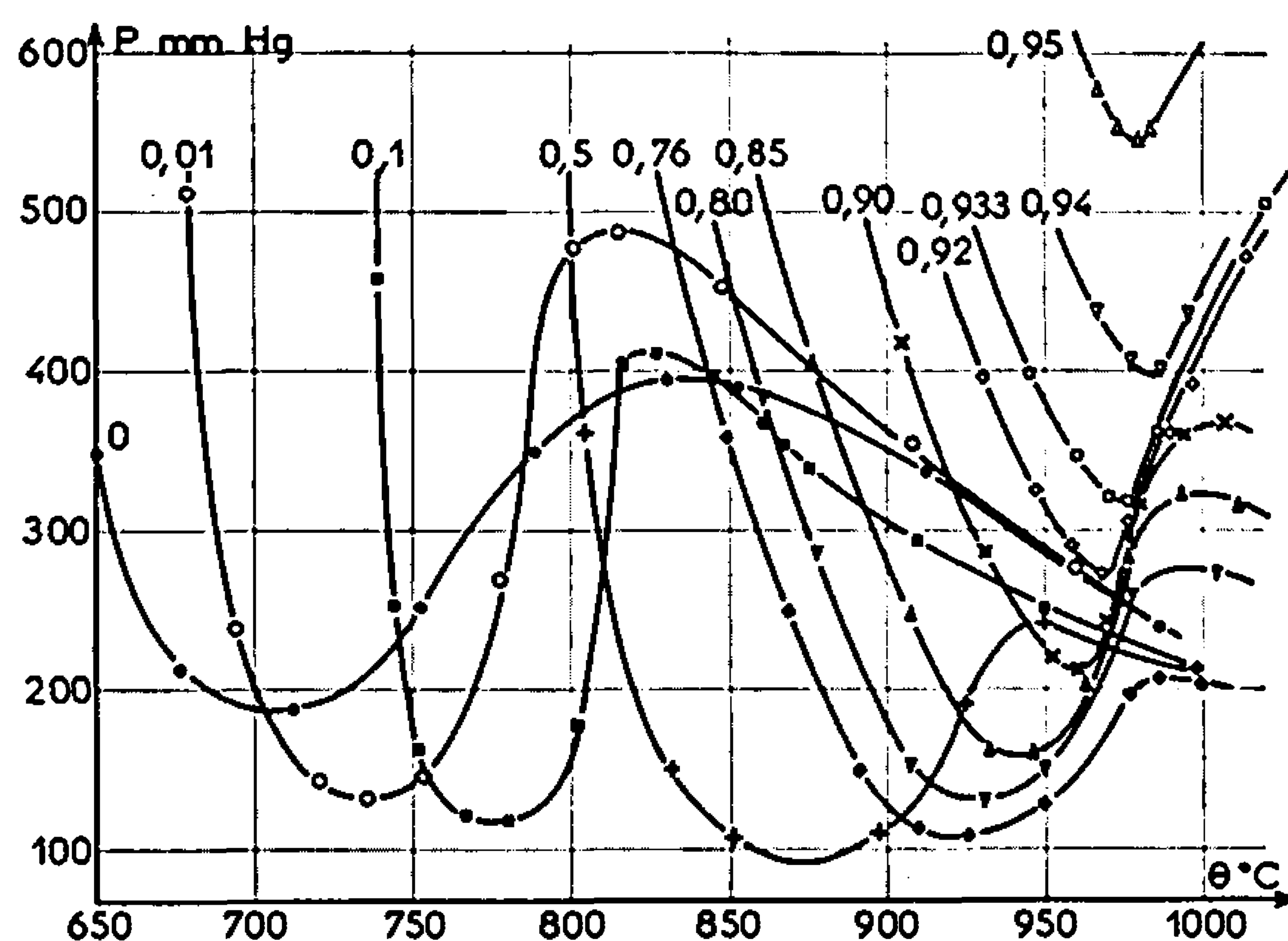
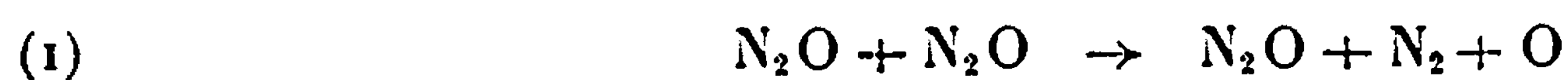


Fig. 1.

Une série d'isobares (*fig.* 2) donne la température du point où l'horizontale P = Cte coupe chaque isochore $P = f(\theta)$ de la figure 1 [dans la région précédant le passage par le minimum], en fonction de la teneur, y, en oxyde azotique NO. Pour une valeur de y, qui dépend elle-même de la pression considérée, chaque isobare s'arrête en un point. Ce point correspond, dans la figure 1, au cas où l'horizontale P = Cte devient tangente à la courbe $P = f(\theta)$ au moment du passage par son minimum.

On suppose, pour une première mise en équation du phénomène, que les deux principales réactions du mécanisme cinétique sont :



$$N_2O + N_2O \rightarrow N_2O + N_2 + O \qquad (1)$$

qui libère l'oxygène atomique réagissant ensuite avec l'hydrogène, et



$$O + NO \rightarrow NO_2^{*}, \qquad (2)$$

à laquelle est dû le phénomène de chimiluminescence et qui, diminuant la teneur en oxygène atomique présent dans le milieu réagissant, est sans doute la cause du rôle inhibiteur joué par NO. Aux températures élevées où nous opérons, les deux réactions considérées doivent produire

une concentration quasi stationnaire en oxygène atomique, qui se traduit par la relation

$$\frac{d[\mathrm{O}]}{dt} = k_1[\mathrm{N_2O}]^2 - k_2[\mathrm{O}][\mathrm{NO}] = 0.$$

Une explosion doit se produire dans le mélange quand, dans les conditions réalisées de température et de pression, la valeur stationnaire tirée de la relation ci-dessus devient suffisante pour que la réaction de ramification



(3) $$\mathrm{O} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{H}$$

puisse initier une mécanisme autoaccéléré.

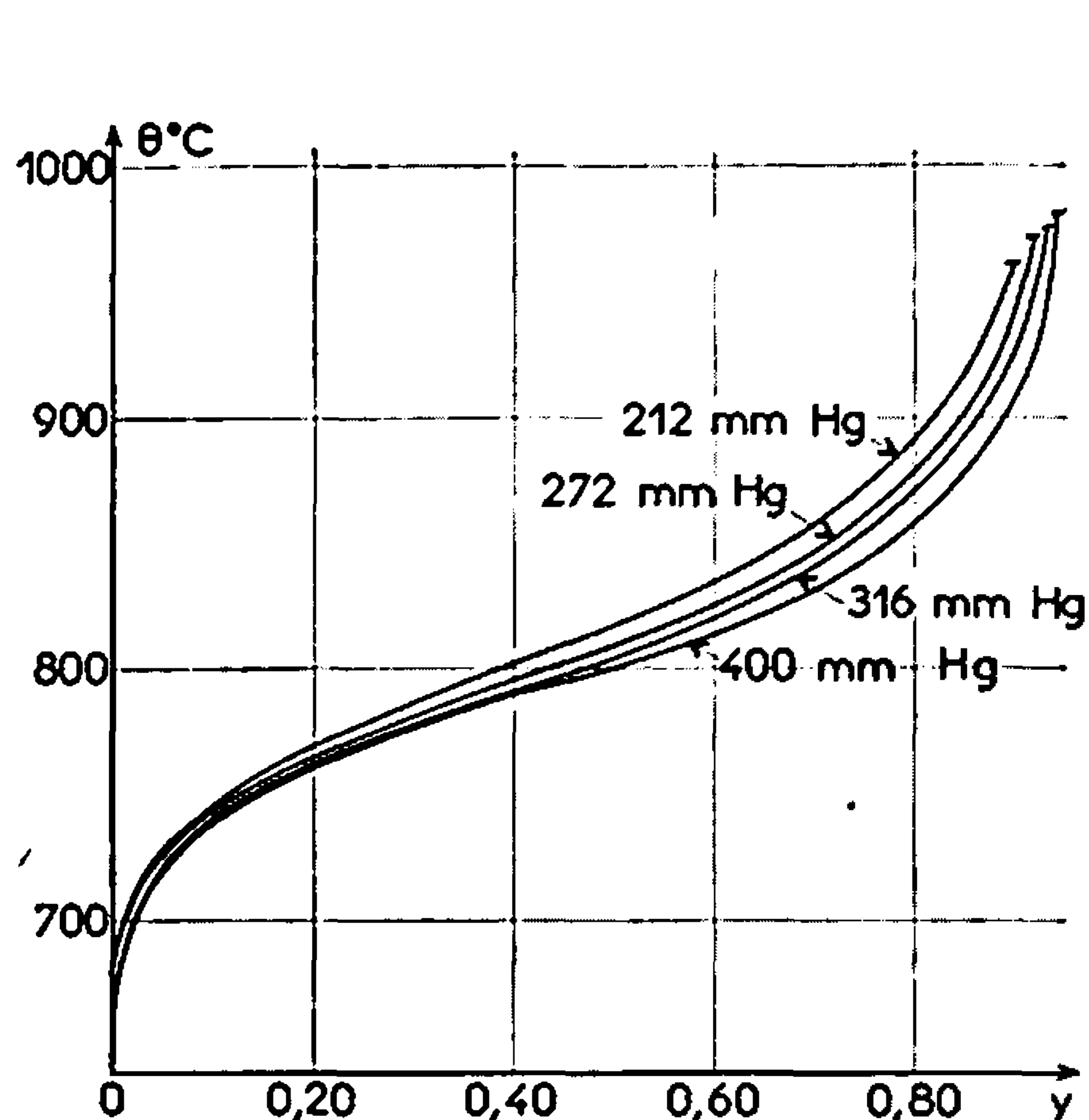


Fig. 2.

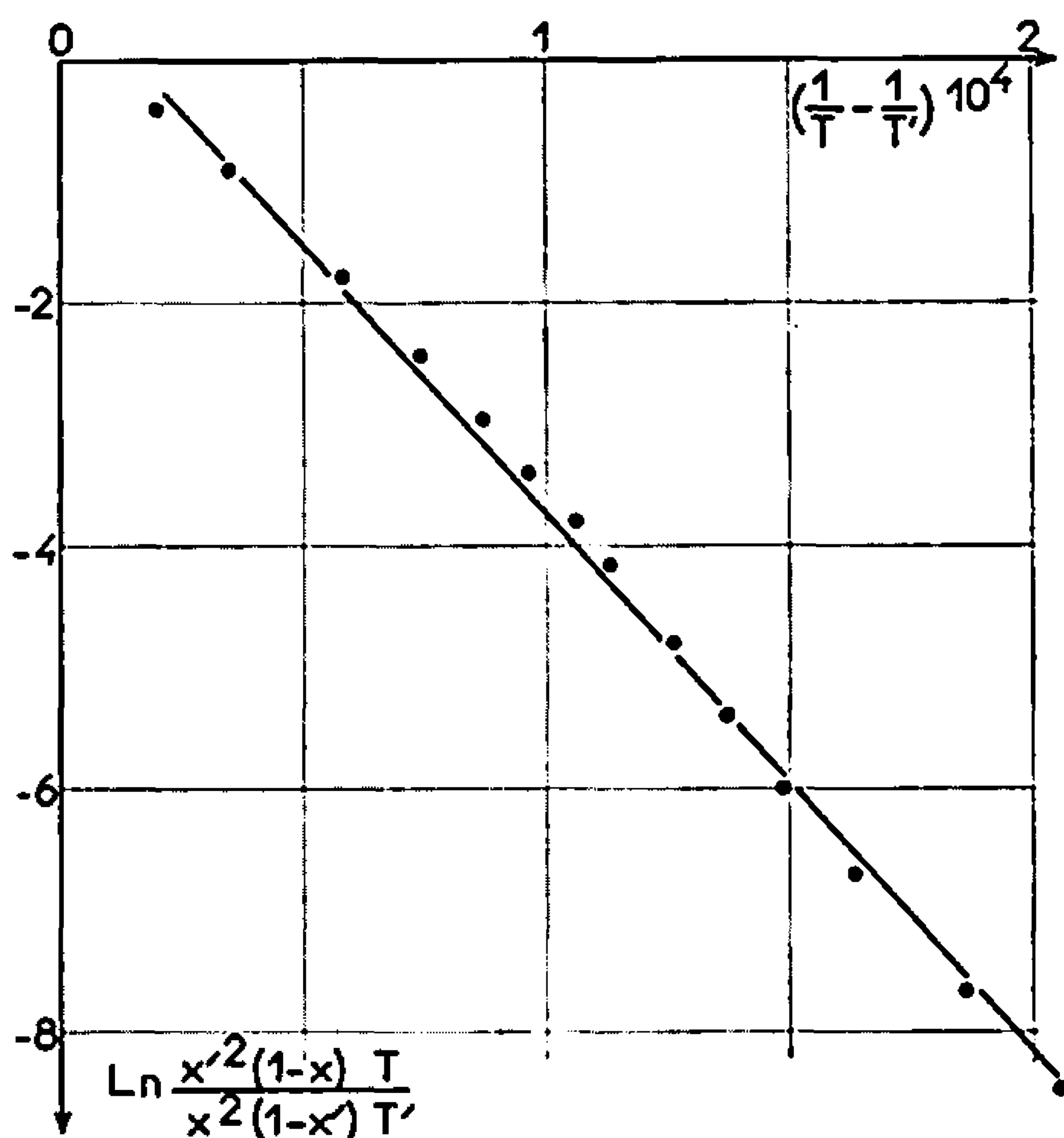


Fig. 3.

Si $k_1 = S_1 \exp(-E_1/RT)$, $k_2 = S_2 \exp(-E_2/RT)$ et si la concentration critique en oxygène atomique, définie ci-dessus, varie peu avec la température, nous arrivons à la relation

$$\frac{E_2 - E_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) = \mathrm{Ln}\left[\frac{x'^2(1-x)\,T}{x^2(1-x')\,T'}\right],$$

T′ étant la température, lue dans la figure 2, du point d'arrêt de l'isobare considérée et $x' = 1 - y'$ la valeur correspondante de la teneur en oxyde azoteux. La figure 3 montre que la relation proposée peut être considérée comme assez bien vérifiée (dans la figure 3, P = 316 mm). On voit que la différence $E_2 - E_1$ est négative, ce qui est assez naturel; par contre, sa valeur nous paraît trop élevée.

Le schéma théorique ci-dessus revient à supposer que les mélanges H_2-NO ne peuvent donner un phénomène explosif ou que, du moins, ce phénomène peut difficilement se produire. En effet, dans le passé ([4]), comme dans le présent travail, on n'a jamais réussi à le mettre en évidence. Il faut noter

cependant qu'on sait enflammer des mélanges H_2-NO par une étincelle ([5]), les faire brûler sur un brûleur ([6]) après allumage, et provoquer un phénomène explosif dans les mélanges NH_3-NO ([7]). Finalement, nous sommes amenés à penser que les domaines d'explosion des mélanges H_2-NO doivent se trouver à des valeurs élevées de la température et de la pression et que leur inflammation est grandement facilitée par la présence éventuelle de radicaux libres : ceux donnés par une étincelle dans le cas d'allumage électrique ou l'oxygène atomique libéré par la dissociation de l'oxyde azoteux dans le cas des mélanges ternaires H_2-N_2O-NO.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) M. Destriau et J. C. Navailles. *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3661.
([2]) F. Kaufman, N. J. Gerri et R. E. Bowman, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 106.
([3]) R. Gibert, *Génie Chimique*, II (*Transmission de la chaleur*), Eyrolles, Paris, 1963, p. 32 et suiv., p. 192 et suiv.
([4]) W. M. Graven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3697.
([5]) M. J. Van der Waal, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 117, 1933, p. 97; E. W. Lindeijer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 118, 1937, p. 94.
([6]) A. I. Rozlovskii, *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 1956, p. 912 et 1444.
([7]) M. Destriau. *Comb. and Flame*, 6, 1962, p. 347.

(*Laboratoire de Cinétique, Département de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'extraction des acides chlorhydrique et sulfurique par la tri-iso-octylamine en solution dans divers solvants organiques et sur l'équilibre entre phase aqueuse et phase organique des sels de ces deux acides avec l'amine.* Note (*) de Mme ALIETTE VIEUX, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement des amines à longue chaîne envers les acides a été décrit [(1) à (9)] et les constantes d'équilibre des sels formés ont été déterminées [(6), (10) à (15)].

Dans le but d'étudier ultérieurement l'extraction des chlorure et sulfate d'uranyle par la tri-iso-octylamine (T. I. O. A.) dans le tétrachlorure de carbone, le benzène et le xylène, nous avons été amenée à déterminer les constantes relatives à l'équilibre entre des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique et l'amine dissoute dans les trois solvants organiques précédents. Cet équilibre est du type :



$$R_3N_o + H^+_{aq} + X^-_{aq} \rightleftharpoons R_3NH^+X^-_o.$$

Dans le cas présent, R_3N désigne la tri-iso-octylamine, et X^- est Cl^-, HSO_4^- ou $SO_4^{=}$. Les indices « o », « aq » désignent respectivement la phase organique et la phase aqueuse.

1. CAS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — En agitant une solution organique de l'amine avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'amine peut être partiellement ou totalement transformée en chlorhydrate selon l'équation précédente.

La détermination de la constante K exigeant la connaissance préalable des conditions de formation du chlorhydrate pur, il est donc nécessaire de procéder à l'examen de l'extraction de HCl par la T. I. O. A.

A. *Extraction de l'acide chlorhydrique.* — Des volumes égaux de solution organique d'amine et de solution aqueuse de HCl ont été mis en contact et agités pendant 20 mn, puis séparés et filtrés. L'acide dans la phase organique a été dosé selon le mode opératoire de C. Boirie (12).

Les résultats de quelques-uns des essais sont consignés dans le tableau I.

B. *Équilibre du chlorhydrate de T. I. O. A.* — On part d'une solution organique de chlorhydrate pur. La constante

$$K = \frac{|R_3N_o| . |H^+_{aq}| . |Cl^-_{aq}|}{|R_3NH^+Cl^-_o|}$$

est obtenue par titrage de l'acidité des phases aqueuse et organique à l'équilibre ; on atteint ainsi les concentrations H^+_{aq} et $R_3NH^+Cl^-_o$. La quantité $|R_3N_o|$ est déterminée par titrage ou bilan ainsi que la concentration des ions chlorure dans la phase aqueuse.

Les résultats sont les suivants :

Benzène :

$$K = (1,30 \pm 0,10).10^{-4};$$

Xylène :

$$K = (3,00 \pm 0,15).10^{-4};$$

Tétrachlorure de carbone :

$$K = (4,10 \pm 0,10).10^{-4}.$$

Il s'agit de la moyenne des deux essais effectués dans chaque cas.

TABLEAU I.

Concentration initiale de HCl dans la phase aqueuse.	$\frac{\text{Concentration, à l'équilibre, de } HCl_0}{\text{Concentration initiale de } R_3N_0}$. Benzène.	Xylène.	Tétrachlorure de carbone.
0,05 M	0,43	–	–
0,20 »	1,00	–	–
0,25 »	1,03	0,83	0,80
0,40 »	–	1,00	–
0,45 »	–	–	1,00

La concentration initiale de R_3N_0 est 0,1 M pour tous les essais.
Pour des concentrations, en acide, supérieures à celle nécessaire à la transformation quantitative de l'amine en chlorhydrate, il y a extraction d'acide libre.

2. CAS DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Selon la concentration en acide sulfurique, l'amine peut être partiellement ou totalement transformée en sulfate et pour des concentrations plus élevées, donner lieu à la formation de bisulfate accompagné ou non de sulfate.

A. *Extraction de l'acide sulfurique.* — On procède comme pour l'extraction de l'acide chlorhydrique.

Quelques-uns des résultats sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Solvant.	Conc. initiale en H_2SO_4 dans la phase aq.	Conc. de R_3N_0 libre à l'équilibre.	Conc. de $[(R_3NH^+)_2SO_4^=]_0$ à l'équilibre.	Conc. de $R_3NH^+SO_4H_0^-$ à l'équilibre.	$\frac{\text{Conc. } R_3N_0 \text{ initiale}}{\text{Conc. } H_2SO_4 \text{ extrait}}$.
Tétrachlorure de carbone...	0,050 M	0,0325 M	0,0335 M	0 M	0,335
	0,150 »	0 »	0,0500 »	0 »	0,500
	0,250 »	0 »	0,0372 »	0,0258 »	0,630
	2,000 »	0 »	0 »	0,1000 »	0,1000
Benzène.......	0,050 »	0,027 »	0,0365 »	0 »	0,365
	0,100 »	0 »	0,046 »	0,008 »	0,54
	0,500 »	0 »	0,0125 »	0,075 »	0,875
Xylène........	0,050 »	0,048 »	0,026 »	0 »	0,26
	0,10 »	0,013 »	0,0435 »	0 »	0,435
	0,50 »	0,000 »	0,0185 »	0,063 »	0,815

B. *Équilibres du sulfate et du bisulfate de T. I. O. A.* — Les équilibres sont les suivants :



(1) $$2\,R_3N_o + 2\,H^+_{aq} + SO^=_{4\,aq} \rightleftharpoons (R_3NH)_2SO_{4\,o},$$



(2) $$[(R_3NH)_2SO_4]_o + H^+_{aq} + HSO^-_{4\,aq} \rightleftharpoons 2\,R_3NH^+HSO^-_{4\,o}.$$

Le sulfate est symbolisé par $(R_3NH)_2SO_4$ et le bisulfate par $R_3NH^+HSO_4^-$. Aux équilibres (1) et (2) correspondent respectivement les constantes K et K′ :

$$K = \frac{|R_3N_o|\,.\,|H^+_{aq}|^2|SO^=_{4\,aq}|}{|[(R_3NH)_2SO_4]_o|},$$

$$K' = \frac{|[(R_3NH)_2SO_4]_o|\,.\,|H^+_{aq}|\,.\,|HSO^-_{4\,aq}|}{|[R_3NH^+HSO_4^-]_o|^2}.$$

Détermination des constantes d'équilibre. — *Sulfate :* Pour des volumes égaux de la phase organique (contenant une solution de sulfate pur) et de la phase aqueuse (eau distillée pure), le sulfate est dissocié partiellement [équation (1)]. Le dosage de l'acidité aqueuse à l'équilibre permet d'atteindre la concentration H^+_{aq} — que nous appellerons A_1. $|R_3N_o|$ libre est aussi égale à A_1 ; $|SO^=_{4\,aq}|$ a pour valeur $A_1/2$, tandis que $[(R_3NH)_2SO_4]_o$ correspond à $(C - A_1)/2$, avec C, concentration initiale en amine, d'où $K = (A_1)^5/(C - A_1)$.

Il suffit donc en partant d'une solution de sulfate pur, de doser à l'équilibre l'acidité aqueuse pour déterminer la constante. Pour contrôle, on peut doser l'acidité organique A, $[(R_3NH)_2SO_4]_o = A/2$.

On peut tirer $|R_3N|$ libre de A et C : $|R_3N|$ libre $= C - A$.

Bisulfate : Si l'on étudie l'équilibre (2) en mélangeant des volumes égaux d'une solution de bisulfate pur et d'eau, et pour de faibles concentrations en acide dans la phase aqueuse, on peut admettre

$$|H^+_{aq.\,éq.}| = |[HSO_4^-]_{aq.\,éq.}| = \frac{\text{acidité aq. éq.}}{2}.$$

Le dosage de l'acidité organique à l'équilibre, connaissant C, permet le calcul de $|[(R_3NH)_2SO_4]_o| = C - A/2$ et celui de $|[(R_3NH)HSO_4]_o| = A - C$.

Résultats. — Les valeurs de K ont été déterminées dans des domaines de concentration initiale en sulfate de 0,02 à 0,2 M.

La loi d'action de masses se vérifie de façon très satisfaisante dans les domaines de faible concentration initiale en sulfate : 0,02 et 0,025 M. Les résultats trouvés sont les suivants :

Tétrachlorure de carbone :

$$K = (1{,}24 \pm 0{,}03)\,.\,10^{-6}, \qquad K' = (1{,}45 \pm 0{,}20)\,.\,10^{-2};$$

Xylène :

$$K = (4{,}96 \pm 0{,}02)\,.\,10^{-7}, \qquad K' = (2{,}5 \pm 1{,}0)\,.\,10^{-2},$$

Benzène :

$$K = (5{,}12 \pm 0{,}02)\,.\,10^{-8}, \qquad K' = (2{,}8 \pm 0{,}5)\,.\,10^{-2}.$$

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) L. SMITH et J. E. PAGE, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 1948, p. 48.
(2) F. BARONCELLI, G. SICOBONA et M. ZIFFERERO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 405.
(3) H. BRUSSET, R. HAMELIN et L. MUTUTANO, *Comples rendus*, 261, 1965, p. 1979.
(4) J. J. BUCHER et R. M. DIAMOND, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1565.
(5) D. J. CARSWELL et J. J. LAWRENCE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 1959, p. 69.
(6) W. E. KEDER et A. S. WILSON, *Nucl. Se. Eng.*, 17, 1963, p. 287.
(7) W. KNOCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2075.
(8) P. J. LLOYD et E. A. MASON, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3120.
(9) T. SATO, *J. Appl. Chem.*, 15, 1965, p. 10.
(10) K. A. ALLEN, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 239 et 943; 62, 1958, p. 1119.
(11) J. BIZOT et B. TREMILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 122.
(12) C. BOIRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 980 et 1088.
(13) L. NEWMAN et P. KLOTZ, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 796.
(14) J. M. P. J. VERSTEGEN, *Trans, Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 1878.
(15) A. S. WILSON et N. A. WOGMAN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1552.

(Université Lovanium, Faculté des Sciences, Kinshasa XI, République Démocratique du Congo.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des équilibres liquide-solide dans le système* CrF_3-CsF. Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins** et **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système CrF_3-CsF par analyse thermique différentielle et par radiocristallographie a permis de caractériser trois composés : Cs_3CrF_6, $CsCrF_4$ et $Cs_2Cr_5F_{17}$, les deux derniers sont nouveaux. Cs_3CrF_6 fond sans décomposition à 1162° et présente à 365° une transformation polymorphique réversible. $CsCrF_4$ fond en limite de congruence à 936°. $Cs_2Cr_5F_{17}$ donne une réaction péritectique à 1080°.

CrF_3 est obtenu par déshydratation de CrF_3, $3H_2O$ sous courant de gaz fluorhydrique. On élève la température lentement et par paliers afin d'éviter l'hydrolyse de CrF_3 par l'eau de son hydrate. Les deux premières molécules d'eau sont éliminées vers 220°, puis la déshydratation est terminée en élevant progressivement la température jusqu'à 750°. Le produit est alors maintenu pendant plusieurs heures à cette température pour fluorer l'oxyde qui aurait pu se former par hydrolyse. La pureté de CrF_3 est contrôlée en dosant le fluor par pyrohydrolyse.

L'analyse thermique différentielle, effectuée sous courant d'argon sec pour empêcher l'oxydation des produits, utilise les courbes d'échauffement de mélanges préalablement soumis à des recuits variables en durée et température. Les échantillons sont placés dans un creuset en platine sur lequel s'adapte un couvercle, ce qui limite la volatilisation. Ces courbes permettent d'établir les diagrammes d'équilibre depuis CsF jusqu'à CrF_3, pour les branches de solidus, et jusqu'à une composition de 40 moles CsF %, pour les branches de liquidus. En effet, pour des concentrations plus riches en CrF_3 des pertes de poids non négligeables sont constatées.

Quatre paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à deux eutexies et à deux péritexies (*fig.* 1). La position des points eutectiques a pu être précisée en traçant les diagrammes de Tammann. Les résultats figurent dans le tableau suivant :

	Eutectiques.		Péritectiques.	
Moles CsF %	98 (D)	61 (C)	50 (B)	46 (A)
Température (°C)	684	808	936	1080

Trois composés se manifestent. Ils correspondent à l'union des deux fluorures CsF et CrF_3 dans les rapports, en moles, 3/1, 1/1 et 2/5. Le premier, Cs_3CrF_6, fond sans décomposition à 1162°. $CsCrF_4$ fond en limite de

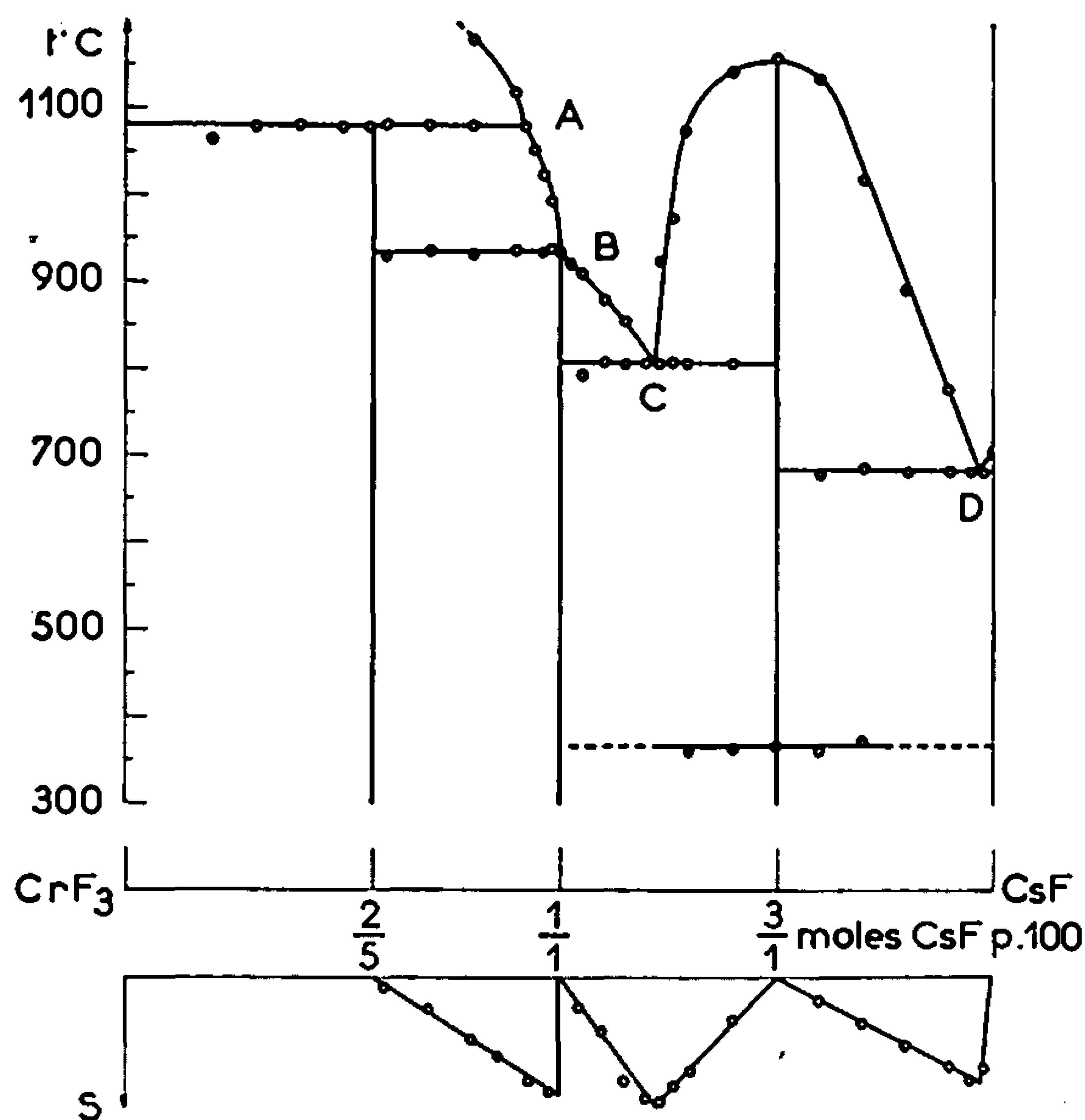


Fig. 1.

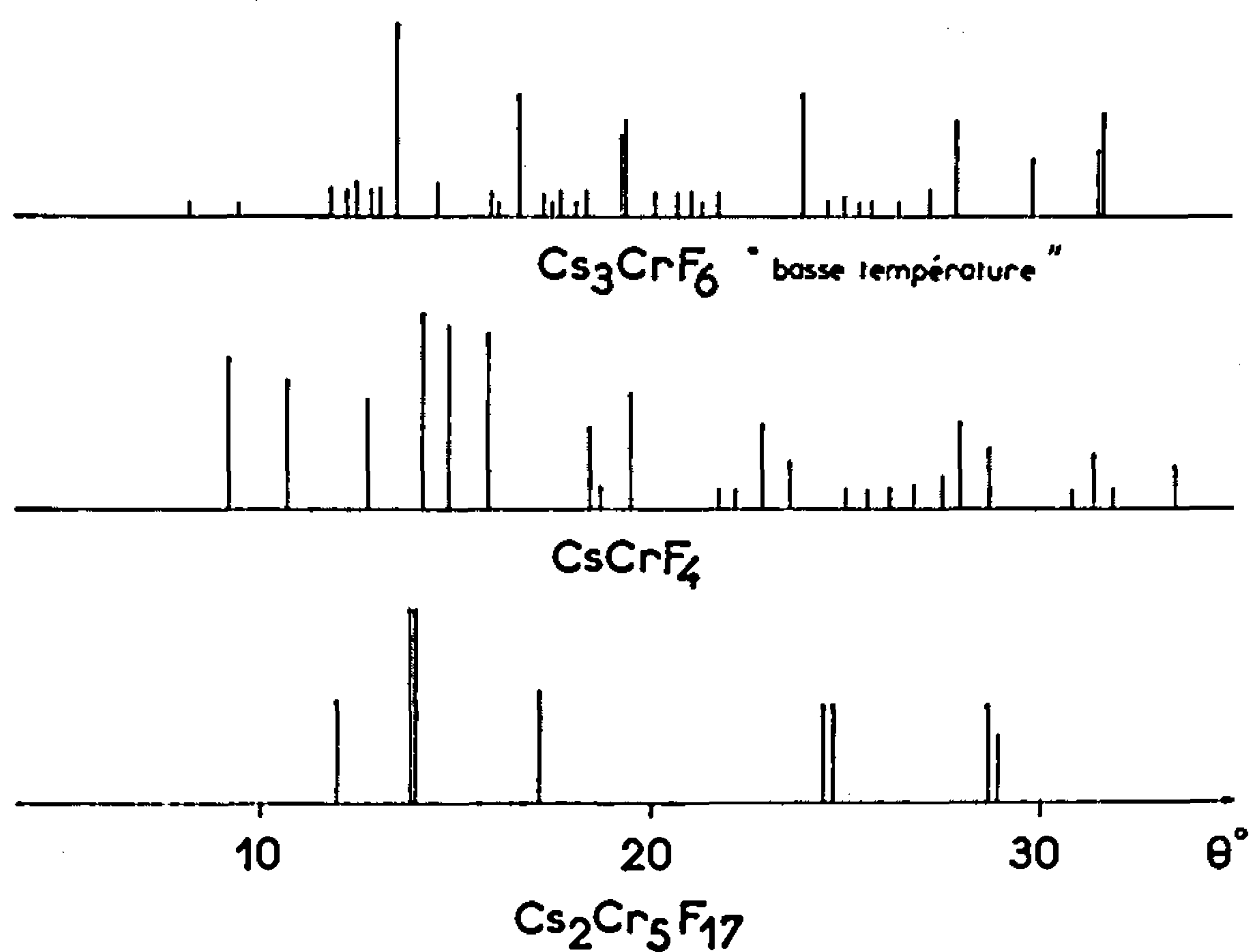


Fig. 2.

congruence à 936°. $Cs_2Cr_5F_{17}$ est à fusion incongruente; il se décompose par réaction péritectique en donnant CrF_3 :



$$Cs_2Cr_5F_{17} \overset{1080°}{\rightleftarrows} CrF_3 + \text{liquide (A)}.$$

La formation de ces trois composés dans l'état solide a également été étudiée. Cs_3CrF_6 se forme en chauffant le mélange stœchiométrique des deux fluorures pendant quatre heures à 650°. Il présente à 365° une trans-

formation polymorphique réversible. La forme « haute température » n'a pu être isolée même par trempe dans l'azote liquide. Seule la forme « basse température » avait été signalée ([1]). $CsCrF_4$ est obtenu en chauffant pendant 15 h à 700° un mélange équimoléculaire de CsF et CrF_3. $Cs_2Cr_5F_{17}$ a été préparé en maintenant pendant 15 h à 900° le mélange $2\,CsF + 5\,CrF_3$.

Les spectres de diffraction X de ces composés sont représentés schématiquement sur la figure 2. Une étude cristallographique est en cours.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) S. T. Talipov et E. L. Krukovskaja, *Trudy sredneazialsk. Univ.*, 84, 1958, p. 3-22.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques composés nouveaux du thallium, homologues des sulfoborures et sélénioborures :* AgTl S, AgTl Se, CuTl S *et* CuTlSe. Note (*) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés AgTlS, AgTlSe, CuTlS et CuTlSe, homologues des sulfoborures et sélénioborures Ag (BS), Ag (BSe), Cu (BS) et Cu (BSe) sont préparés soit par union directe des éléments, soit à partir des deux sulfures ou séléniures monovalents correspondants. Le type cristallin de CuTlS n'est pas identifié. Les dérivés CuTlSe, AgTlS et AgTlSe s'interprètent dans le réseau cubique comme les sulfoborures et sélénioborures; ils ont respectivement pour paramètre *a* : 8,98, 11,82 et 11,90 Å. Le mécanisme de leur thermolyse est différent de celui des sulfoborures et sélénioborures.

Parmi les composés ternaires renfermant un élément III B de la classification périodique, les plus connus et les plus étudiés sont ceux où ce dernier est trivalent.

Ainsi les auteurs ont isolé et identifié les combinaisons de formule générale MBX_2, où M est un métal monovalent (Cu, Ag), B un élément terreux (B, Al, Ga, In, Tl), X un sulfuride. Ces combinaisons MBX_2 résultent de la réaction entre les composés où B est trivalent (B_2X_3) et leurs correspondants des métaux monovalents, M_2X. Nous citerons les travaux de H. Hahn et coll. (1), de St. M. Zalar (2) et les nôtres (3).

Si pour les autres éléments III B, les composés qui s'obtiennent aisément sont souvent ceux où B est trivalent, il n'en est pas ainsi pour le premier élément, le bore. Ainsi nos essais de préparations des combinaisons $CuBS_2$ et $CuBSe_2$ à partir des éléments ont abouti à un échec, mais nous avons isolé des corps inattendus, les sulfoborure et sélénioborure CuBS et CuBSe [(4), (5)].

Nous avons entrepris de voir si les autres éléments III B de la classification périodique peuvent donner des combinaisons homologues de celles obtenues avec le bore. La formule générale serait MBX; M étant un métal monovalent (Cu, Ag), B un élément III B, X un élément VI B.

Notre première étude qui concerne le thallium nous a conduit à l'identification des composés définis CuTl S, CuTl Se, AgTl S et AgTlSe.

Leur préparation est assez aisée. Ils s'obtiennent soit à partir des éléments, soit à partir des deux sulfures ou séléniures monovalents mélangés et comprimés en pastilles. Les éléments doivent être pris en proportions stœchiométriques : un excès de sélénium ou de soufre fait apparaître, à côté des composés MBX, les dérivés MBX_2 décrits par Hahn (1). Les mélanges sont chauffés dans des ampoules de quartz scellées sous vide. Ils sont maintenus 2 jours à 500°C, 1 jour à 700°C et 1 jour à 850°C puis refroidis lentement dans le four. Une prolongation de chauffe ou une élévation de température au-dessus de 900°C aboutit à l'attaque du tube de silice. La trempe à l'eau ou à l'air n'entraîne ni dissociation, ni chan-

gement de structure cristalline. Notons que les composés de Hahn sont dissociés par la trempe à l'eau.

Les études radiocristallographiques ont été faites sur des diagrammes de Debye et Scherrer obtenus avec le rayonnement K_α du cuivre.

TABLEAU DES RÉSULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Composés.	Paramètre a (Å) du réseau cubique.	Nombre de molécules par maille.	D_{calc}.	D_{exp}.
AgTlS	11,82	20	6,92	6,87
AgTlSe	11,90	20	7,71	7,81
CuTlSe	8,98	10	7,93	8,06

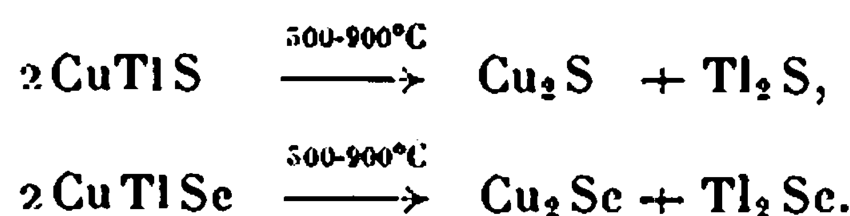
Comme les sulfoborures et les sélénioborures, les spectres des dérivés CuTl Se, AgTlS et AgTl Se s'interprètent dans le réseau cubique avec respectivement pour paramètre a : 8,98, 11,82 et 11,90 Å. Notons que leur structure diffère de celle des sulfoborures. Nous n'avons pas encore pu identifier le système cristallin de CuTl S. Les résultats cristallographiques que nous présentons ci-dessous ont été obtenus avec $\lambda(K_\alpha Cu) = 1{,}5418$ Å.

Les composés CuTl S, CuTl Se, AgTlS et AgTl Se sont tous noirs cristallisés et s'obtiennent fondus. Ils sont nettement plus stables que les combinaisons plus riches en sulfurides, $CuTlS_2$ et $CuTlSe_2$ par exemple. Cette différence de stabilité est plus nette entre Cu(BS) et $CuBS_2$: le premier étant presque inaltérable, le second s'hydrolysant instantanément même à l'air.

L'acide chlorhydrique concentré ne les attaque que très lentement et partiellement. L'acide nitrique fumant détruit rapidement les dérivés du cuivre, beaucoup moins vite ceux de l'argent. L'ammoniaque concentré qui attaque les composés du cuivre n'a aucun effet sur ceux de l'argent. Ainsi les composés de l'argent sont plus stables que ceux du cuivre.

La thermolyse de ces substances commence à 500°C et s'arrête à 900°C. Les équations ont été établies par identifications chimiques et cristallographiques.

CuTlS et CuTl Se se dissocient en sulfure ou séléniures monovalents correspondants. Le sulfure cuivreux Cu_2S ou le séléniure cuivreux Cu_2Se constitue le résidu, le sulfure thalleux Tl_2S ou le séléniure thalleux Tl_2Se le distillat :



Ce mécanisme de thermolyse diffère totalement de celui des dérivés du bore, Cu(BS) et Cu(BSe) [6] :



La thermolyse dissocie également les composés AgTlS et AgTlSe en sulfures et séléniures monovalents correspondants, mais ces corps sont en mélange aussi bien dans le résidu que dans le distillat. Ceci est dû au fait que Ag_2S et Tl_2S par exemple sont des sulfures volatils.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer et G. Störger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 271, 1953, p. 153-170.

(2) St. M. Zalar et I. B. Cadoff, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 436-447.

(3) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3919.

(4) J. Flahaut, L. Domange et J. Kamsu Kom, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 299.

(5) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 701.

(6) J. Kamsu Kom, *Thèse Sc.* (*Annales de Chimie*, 13e série, 9, 1964, p. 190).

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Abidjan, R. C. I.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Chloruration d'hydrogénosulfates par le chlorure de thionyle. Préparation de chlorosulfates.* Note (*) de MM. **Yves Auger**, **Michel Wartel**, **Serge Noël** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action du chlorure de thionyle sur l'hydrogénosulfate de nitrosyle on obtient le chlorosulfate de nitrosyle. Le mécanisme le plus probable est indiqué. Cette réaction est susceptible de généralisation : deux autres exemples en sont donnés dont la synthèse du chlorosulfate d'ammonium peu connu.

Le chlorure de thionyle sec est un solvant aprotique dont on peut représenter la dissociation par (1) :



(I) $$SOCl_2 \rightleftharpoons SOCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons SO^{2+} + 2Cl^-.$$

On pouvait donc espérer obtenir avec un hydrogénosulfate BSO_4H (avec $B^+ = M^+$ ou NO^+), soit une réaction de type



(II) $$2BSO_4H + SOCl_2 \rightarrow BSO_4{-}SO{-}SO_4B + 2HCl,$$

donc former une chaîne S—O—S avec un soufre tétravalent, soit, plus raisonnablement, une chloruration du type acide carboxylé $+ SOCl_2$, ce qui dans le cas présent devait conduire à un chlorosulfate :



(III) $$BSO_4H + SOCl_2 \rightarrow HCl + SO_2 + BSO_3Cl.$$

Ceci revient à remplacer une liaison S—OH par une liaison S—Cl au contraire de l'hydrolyse :



$$BSO_3Cl + HOH \rightarrow BSO_4H + HCl,$$

étudiée récemment pour $NOSO_3Cl$ (2).

Les essais ont précisément été faits d'abord avec l'hydrogénosulfate de nitrosyle.

Celui-ci est préparé par oxydation de l'anhydride sulfureux par l'acide nitrique fumant, selon la méthode proposée par Angus et Leckie (3). Le chlorure de thionyle utilisé est le produit commercial Merck redistillé deux fois.

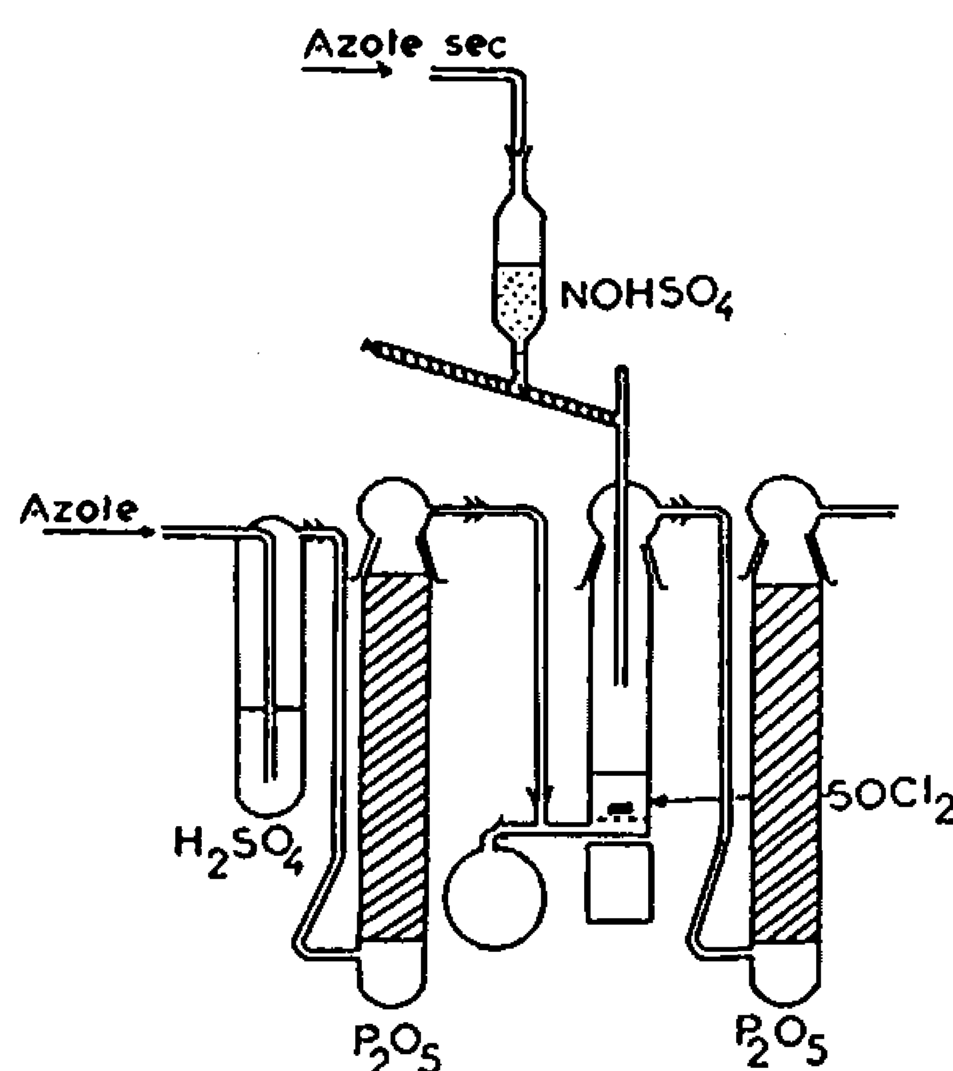
La réaction est réalisée à température ambiante et sa durée est de 24 h. On prend soin d'opérer en présence d'un gros excès de chlorure de thionyle.

L'hydrogénosulfate de nitrosyle est introduit par un système type vis sans fin en verre dans le réacteur contenant $SOCl_2$ maintenu sur une fritte par une légère surpression d'azote sec. Grâce au fond plat du réacteur on agite facilement la phase liquide par un barreau aimanté (*fig.* 1). On note en début de réaction une coloration rouge très prononcée; cette coloration s'estompe avec l'apparition d'un précipité.

Une filtration et un double lavage avec l'anhydride sulfureux liquide éliminent le chlorure de thionyle en excès. Le solide obtenu est alors blanc, pulvérulent et très hygroscopique. Son dosage ramené à une masse de 1,000 g correspond à $NOSO_3Cl$ comme le montre le tableau ci-dessous :

Moles	$H^+ \times 10^3$.	$NO^+ \times 10^3$.	$Cl^- \times 10^3$.	$S_6 \times 10^3$.	Bilan en SO_3NOCl total d'après Cl^-.
Essai 1.....	27,95	6,82	6,81	7,02	0,992
» 2.....	27,30	6,90	6,86	6,82	0,998
Théorique...	27,48	6,87	6,87	6,87	1,000

Le cliché X est celui de $NOSO_3Cl$ dont nous avons ainsi mis au point une troisième méthode de préparation ([4]).



Si l'on piège les gaz de réaction pour les vaporiser dans une cellule infrarouge on caractérise nettement SO_2 et HCl en forte concentration et, en quantité beaucoup plus faible, NOCl.

Le dosage de la phase volatile révèle effectivement NO^+ en faible quantité par rapport à Cl^- et S^{4+} ($NO^+/Cl^- \neq 1/35$). Par contre, après déduction de NOCl, le rapport Cl^-/S^{4+} est voisin de 1,25 au lieu de 1 théorique. On a ainsi, par exemple, pour 3,17 g de la phase volatile :

$NO^+ \times 10^3$.	$Cl^- \times 10^3$.	$S^{4+} \times 10^3$.
1,06	37,3	30,1

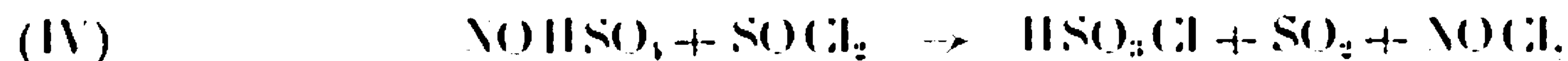
Si l'on admet la présence de $SOCl_2$ entraîné en plus de SO_2, HCl et NOCl, le bilan pondéral est exact à 1 % près ou mieux.

L'existence de SO_2 et HCl en grand excès dans la phase volatile rend très vraisemblable la réaction globale



(III') $$NOHSO_4 + SOCl_2 \rightarrow NOClSO_3 + SO_2 + HCl.$$

Si cette écriture justifie les produits de réaction principaux, elle ne fait pas intervenir NOCl. Pour tenir compte de sa formation on peut imaginer une rupture de la liaison ONO avec formation de NOCl suivant



(IV) $NOHSO_4 + SOCl_2 \rightarrow HSO_3Cl + SO_2 + NOCl,$

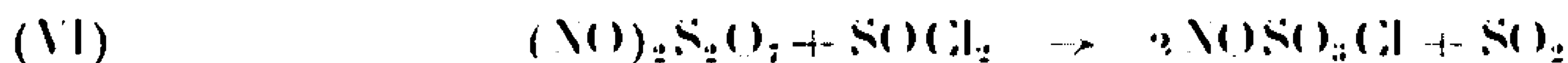
rendue vraisemblable par la présence de HSO_3Cl dans le filtrat.

Elle serait suivie de [4] :



(V) $NOCl + HSO_3Cl \rightarrow NOSO_3Cl + HCl$

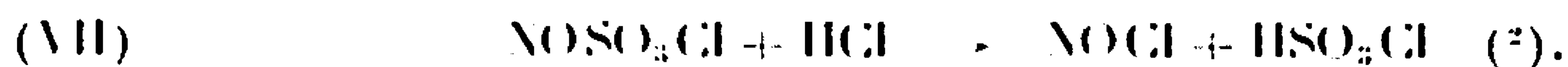
qui expliquerait la disparition progressive de la coloration rouge lors de la précipitation de $NOSO_3Cl$. Avec les résultats expérimentaux en notre possession, nous estimons cependant que la réaction (IV) est à rejeter au moins en tant que mécanisme principal. En effet, il est logique d'admettre que si (IV) se faisait, $(NO)_2S_2O_7$ devrait réagir suivant un schéma analogue, donc conduire à $S_2O_5Cl_2$ ou à la rigueur à SO_2Cl_2 qui passeraient dans le filtrat. Or $(NO)_2S_2O_7$ est attaqué par $SOCl_2$ dans les conditions ci-dessus en donnant $NOSO_3Cl$ avec un rendement supérieur à 85 %. Bien que le filtrat contienne de faibles quantités de S^{6+}, on peut admettre que, même si elle n'est pas quantitative la réaction,



(VI) $(NO)_2S_2O_7 + SOCl_2 \rightarrow 2\,NOSO_3Cl + SO_2$

prédomine largement, ce qui indique une coupure de S—O—S seulement et l'absence d'une coupure ONO.

La réaction (III′) qui représente donc le mécanisme fondamental implique une coupure initiale de la liaison OH. Elle fait peut-être intervenir transitoirement $NOSO_4SOCl$. La coloration apparaissant en début d'addition pourrait être due à cette combinaison instable. Mais jusqu'à présent nous n'avons aucune preuve en faveur d'un tel composé. Pour expliquer la présence de NOCl, il suffit d'invoquer la réaction inverse de (V), soit



(VII) $NOSO_3Cl + HCl \rightarrow NOCl + HSO_3Cl$ [2].

Avec l'hydrogénosulfate de sodium, on obtient le chlorosulfate correspondant, mais nous n'avons jamais réussi jusqu'à présent à l'obtenir pur. La réaction est plus lente et apparemment favorisée par une élévation de température. L'impureté est, soit du sulfate acide n'ayant pas réagi, soit du disulfate de sodium. Le spectre X caractérise $NaSO_3Cl$ mais la quantité d'impureté est trop faible pour qu'on puisse l'identifier avec certitude. En raison de cette faible concentration, l'analyse est également impuissante pour résoudre ce problème, qui reste posé.

La phase gazeuse est constituée, là encore, de SO_2 et HCl et seul un mécanisme de type (III) peut convenir dans ce cas.

Avec l'hydrogénosulfate d'ammonium, la réaction est lente aussi et se prolonge une dizaine de jours à 30°C. Dans ce cas, le résidu solide correspond à du chlorosulfate d'ammonium pur.

Le spectre X de ce composé ne comporte pas les raies, ni de NH_4Cl, ni de $NH_4HS_2O_7$, ni de $NH_4(SO_3)_2Cl$. A notre connaissance, il n'a été signalé que dans deux brevets [(5), (6)].

Voici à titre d'exemple, un dosage pour 1,000 g de produit :

Moles	$NH_4^+ \times 10^3$.	$S^{6+} \times 10^3$.	$Cl^- \times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$.	Bilan pondéral.
Essai.......	7,53	7,45	7,44	14,82	994
Théorique...	7,48	7,48	7,48	14,96	1000

La réaction (III) nous semble pouvoir être considérée comme générale.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

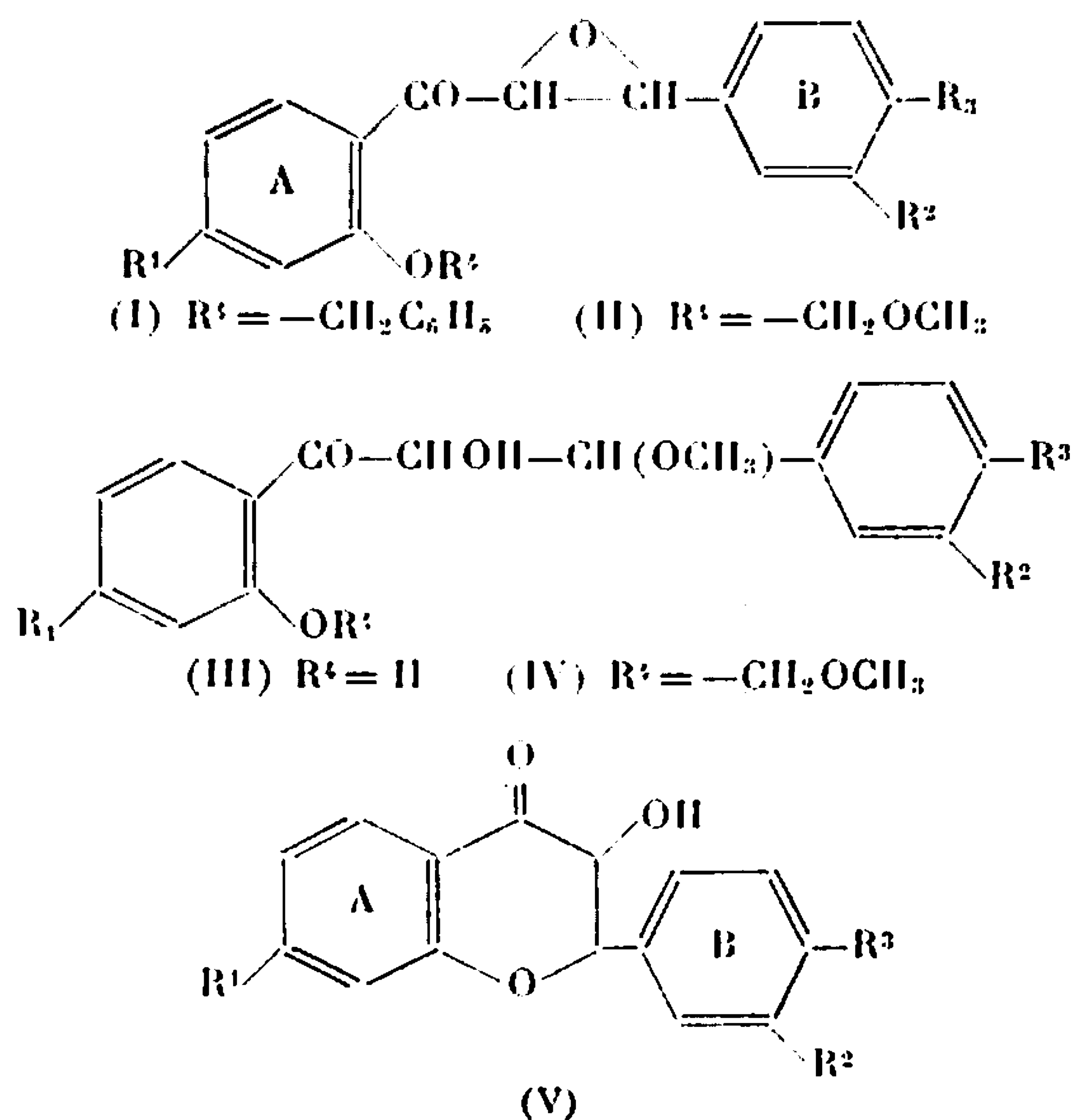
(1) NORRIS, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 383.
(2) R. DE JAEGER, B. VANDORPE et J. HEUBEL, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 195.
(3) ANJUS et LOCKIE, *Pr. Roy. Soc.*, A, 149, 1935, p. 327/40 et 328.
(4) M. WARTEL, S. NOËL et J. HEUBEL, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 182.
(5) RALPH K. ILER et ERNEST J. TAUCH, U. S. n° 2.218.729, 22 octobre 1941.
(6) WALLACE et W. THOMPSON, U. S. n° 2.805.124, 3 septembre 1957.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Laboratoire de Chimie minérale C. 8,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide sulfurique hydrométhanolique sur les époxydes de méthoxyméthoxy-2′ chalcones et passage aux flavanonols correspondants.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Jean-Philippe Pineau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les époxydes de méthoxyméthoxy-2′ chalcones substituées en 4 par un groupement alcoxy subissent dans l'acide sulfurique hydrométhanolique à froid une méthanolyse du groupement époxydique, accompagnée à chaud d'une élimination du groupement protecteur méthoxyméthyl. Les α-hydroxy β-méthoxy-chalcones stéréoisomères ainsi obtenues conduisent aux flavanonols *trans* correspondants par action des acides sulfurique ou polyphosphorique.

Alors que les époxydes des benzyloxy-2′ chalcones (I) non substituées sur le noyau B conduisent par traitement acide aux flavanonols *trans* (V) correspondants [(1), (2), (3)], ceux qui présentent en 4 un substituant alcoxy subissent une transposition en α-formyldésoxybenzoïnes permettant le passage ultérieur aux isoflavones correspondantes (4). Or, Enebäck (5) a décrit la conversion de l'époxyde de méthoxyméthoxy-2′ méthoxy-4 chalcone (II, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OCH_3$) en méthoxy-4′ flavanonol (V, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OCH_3$) avec un rendement de 78 % par un reflux de 30 mn dans le mélange H_2SO_4 2 N-MeOH (1 : 5). Il nous a donc paru intéressant de reprendre l'étude de cette réaction en vue de sa généralisation aux chalcones polyalcoxylées sur le noyau B avec $R^1 = H$ ou OCH_3 et R^2, $R^3 = H$ ou OCH_3 ou $OCH_2C_6H_5$.



Nous avons pu constater que, dans les conditions décrites par Enebäck, le produit principal de la réaction n'était pas le flavanonol correspondant (< 5 %), mais un produit (45 à 85 %) soluble dans la soude, dont le spectre de R. M. N. correspond à un mélange à parties égales des deux stéréoisomères de la dihydroxy-α, 2′ β-méthoxy dihydrochalcone (III) correspondante, résultant de la méthanolyse de l'époxyde et de l'élimination du groupement protecteur en 2′. Dans tous les cas, ce mélange ne donne qu'une seule tache par chromatographie sur couche mince de gel de silice avec le solvant benzène-acétate d'éthyle (1 : 1).

En opérant à la température ordinaire pendant 5 mn, l'époxyde conduit à un produit insoluble dans la soude dont le spectre de R. M. N. correspond généralement à un mélange des deux stéréoisomères de la méthoxyméthoxy-2′ α-hydroxy β-méthoxy dihydrochalcone (IV) correspondante. Le mélange donne deux taches par chromatographie dans les conditions précédentes et, par cristallisation fractionnée, il est généralement possible d'obtenir l'un des stéréoisomères. Dans le cas de la méthoxyméthoxy-2′ triméthoxy-3.4.4′ chalcone ($R^1 = R^2 = R^3 = OCH_3$), les deux stéréoisomères ont pu être séparés. Les constantes de couplage entre les protons α et β sont respectivement égales à 3 et 5 Hz et ne sont pas modifiées par acétylation. Soumis à un reflux de 30 mn dans le mélange H_2SO_4 2 N-MeOH (1 : 5), chacun des deux stéréoisomères précédents conduit au stéréoisomère correspondant de la dihydroxy-α, 2′ tétraméthoxy-β, 3.4.4′ dihydrochalcone (III, $R^1 = R^2 = R^3 = OCH_3$). Les constantes de couplage entre les protons α et β des diacétates sont respectivement égales à 4 et 7 Hz. La comparaison avec les couplages observés chez des composés apparentés de configuration connue nous amène à considérer comme *thréo* les isomères présentant la plus faible constante de couplage.

En milieu alcalin à chaud, les méthoxyméthoxy-2′ α-hydroxy β-méthoxy dihydrochalcones (IV) donnent lieu à une β-élimination facile conduisant aux α-dicétones correspondantes, dont le traitement acide ultérieur conduit, par déméthoxyméthylation en 2′ et cyclisation, aux hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones déjà décrites [(5), (6)].

Étant donné le faible rendement en méthoxy-4′ flavanonol obtenu dans les conditions décrites par Enebäck, nous avons d'abord prolongé le temps de reflux mais sans obtenir plus de 20 % de rendement. Nous avons alors été amenés à soumettre les dihydroxy-α, 2′ β-méthoxydihydrochalcones (III) à l'action de H_2SO_4 concentré, à — 70° pendant quelques minutes, ce qui nous a permis d'obtenir les flavanonols avec des rendements de 30 à 50 %, sauf pour les dérivés benzyloxylés. Pour les dérivés méthoxylés, les rendements ont été encore améliorés (40 à 60 %) par traitement par l'acide polyphosphorique à température ordinaire pendant 2 h.

L'isomère thréo et l'isomère érythro conduisent au même flavanonol. Les flavanonols obtenus ont été identifiés par comparaison avec des échantillons témoins, de configuration *trans*, obtenus par d'autres voies.

Au cours de notre travail, nous avons eu connaissance du travail d'Oyamada et Baba ([7]) décrivant la préparation de polyhydroxy-flavanonols par reflux, en présence de HCl concentré, de la solution méthanolique d'époxychalcones polyméthoxyméthoxylées. L'application de cette méthode aux époxychalcones que nous avions préparées nous a donné des rendements inférieurs en flavanonols méthoxylés, mais supérieurs en flavanonols benzyloxylés. Par action de HCl méthanolique à 0° pendant quelques minutes, l'époxyde de méthoxyméthoxy-2′ triméthoxy-3.4.4′ chalcone nous a donné le même mélange des deux stéréoisomères de la méthoxyméthoxy-2′ α-hydroxy tétraméthoxy-β, 3.4.4′ dihydrochalcone que par l'action à froid du mélange H_2SO_4 2 N-MeOH (1 : 1).

Ainsi, contrairement à notre hypothèse initiale ([8]), la liaison époxydique est plus labile (au moins à froid) que la liaison acétalique du groupement protecteur lorsque le noyau B est alcoxylé en 4. L'importance de cette substitution est mise en évidence par le fait que dans les conditions d'Enebäck, l'époxyde de benzyloxy-2′ chalcone conduit, comme l'époxyde de méthoxyméthoxy-2′ chalcone, exclusivement au flavanonol.

Néanmoins, nos résultats ([9]) *montrent que les époxydes de méthoxyméthoxy-*2′ *chalcones ouvrent une voie d'accès intéressante aux flavanonols alcoxylés sur le phényle latéral,* contrairement aux époxydes des benzyloxy-2′ chalcones correspondantes.

Les propriétés des composés obtenus seront décrites dans une publication détaillée.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) R. Bognar et J. Stefanovsky, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 143.

([2]) J. Chopin et P. Durual, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 700.

([3]) S. C. Bhrara, A. C. Jain et T. R. Seshadri, *Curr. Sc.*, 33, 1964, p. 48 et 240.

([4]) S. K. Grover, A. C. Jain et T. R. Seshadri, *Indian J. Chem.*, 1, 1963, p. 517.

([5]) C. Enebäck, *Soc. Sc. Fennica, Commentationes Phys.-Math.*, 28, n° 10, 1963; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 7972.

([6]) J. Chopin, P. Durual et M. Chadenson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1638.

([7]) T. Oyamada et H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 507.

([8]) J. Chopin et P. Durual, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, p. 3352.

([9]) J. P. Pineau, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, n° 265, 1967.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'oxydation, par le mélange diméthylsulfoxyde/anhydride acétique, de désoxyhexosides stériquement encombrés, à la synthèse de quelques alkyl et aryl-cétodésoxyhexopyranosides.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis** et Mme **Françoise Leclercq**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation, par le mélange DMSO/Ac_2O, de désoxyhexopyranosides protégés en 4-6 est rapportée et la synthèse des phényl-désoxy-2 céto-3-α-D-glucopyranoside et méthyl désoxy-3 céto-2-D-galactopyranoside est décrite.

On sait que l'application des procédés classiques d'oxydation des glucides, à des sucres stériquement encombrés, présente de sérieuses difficultés. Dans les cas les plus favorables, les rendements sont très faibles et la séparation des mélanges obtenus, problématique [(1), (2)].

En vue d'obtenir des céto-désoxysucres d'intérêt biologique, nous avons étudié récemment l'oxydation directe d'hexofuranoses stériquement encombrés (3). Des résultats très satisfaisants ont été obtenus par oxydation directe du désoxyhexose protégé, aux environs de 16°, avec le mélange diméthyl-sulfoxyde/anbydride acétique, que Sowa et Thomas (4) ont utilisé dans le cas du diacétone-glucose.

Ces mêmes conditions expérimentales, nous les avons appliquées aux désoxyhexopyranoses, portant des groupes protecteurs encombrants (par exemple benzylidène).

Deux types de désoxyhexoses ont été étudiés : Des alkyl ou aryl-désoxy-2 glucopyranosides et des alkyl ou aryl-désoxy-3 galactopyranosides. Seul le mélange DMSO/Ac_2O a permis d'obtenir les cétosucres voulus, toutes les autres méthodes d'oxydation, essayées, ont été inefficaces.

Ainsi le phényl-désoxy-2 benzylidène-4.6-α-D-glucopyranoside (2) a été oxydé en phényl-désoxy-2 céto-3 benzylidène-4.6-α-D-glycopyranoside (3).

La synthèse du composé (2) a été réalisée à partir du désoxy-2 D-glucose qui, acétylé par l'anhydride acétique en milieu pyridinique nous a conduit au mélange de deux formes anomériques (α et β) du tétra-O-acétyl-1.3.4.6 désoxy-2-D-glucopyranose.

La fusion catalytique de ce dernier mélange avec du phénol a donné uniquement l'isomère α du phényl-triacétyl-désoxy-2 D-glucopyranoside, F 82-88°; $[\alpha]_D^{20} + 158$ (C = 0,2, MeOH).

Analyse : calculé %, C 59,00; H 6,0; trouvé %, C 58,36; H 6,08, résultat qui était prévisible, après les travaux de Shafizadeh et Stacey (5). La désacétylation de ce triacétyl-désoxyglucoside avec du méthylate de sodium conduit au phényl-désoxy-2-α-D-glucopyranoside (1).

F 175°; $[\alpha]_D^{20} + 174$ (C = 0,166, MeOH).

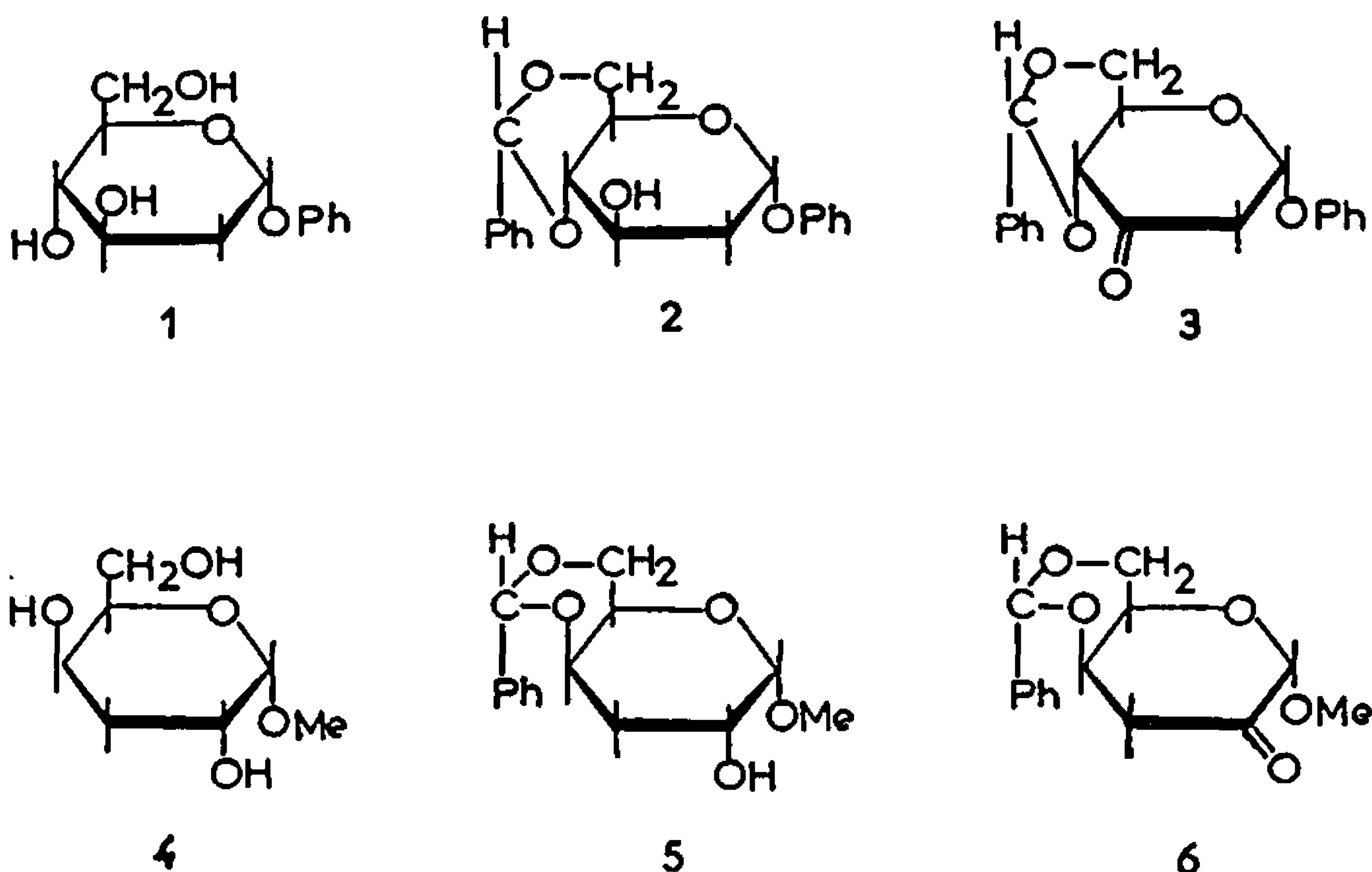
Analyse : calculé %, C 60,00; H 6,67; trouvé %, C 59,61; H 6,69.

Sur ce dernier (1), on fait agir de l'aldéhyde benzoïque en présence de chlorure de zinc pulvérisé, conformément à la méthode de Mac Closkey et Coleman ([6]) et l'on obtient le phényl-désoxy-2 benzylidène-4.6-α-D-glucoside (2), voulu.

F 166°; $[\alpha]_D^{20} + 112,5$ (C = 0,13, MeOH).

Analyse : 2 H_2O, calculé %, C 63,00; H 6,08; trouvé %, C 63,34; H 6,56.

De la même manière, on a obtenu le méthyl-désoxy-3 céto-2 benzylidène-4.6-D-galactopyranoside (6). Nous avons fait condenser le méthyl-désoxy-3-α-D-galactoside (4), que nous avions déjà préparé ([7]), avec de l'aldéhyde benzoïque en présence de chlorure de zinc ([6]). Le méthyl-



désoxy-3 benzylidène-4.6-α-D-galactopyranoside (5) ainsi obtenu [F 151-153°; $[\alpha]_D^{20} + 28$ (C = 0,13, MeOH). Analyse : calculé %, C 63,20; H 6,78; trouvé %, C 62,77; H 6,60], est soumis à une oxydation (DMSO/Ac_2O) dans les mêmes conditions que le dérivé du glucose. Ainsi, on a abouti au méthyl-désoxy-3 céto-2 benzylidène-4.6-D-galactopyranoside (6) [F 194°; $[\alpha]_D^{20} - 78$ (C = 0,166, MeOH].

Dans le cas des céto-désoxy-hexosides (3) et (6), la formation du groupe céto [en C_3 pour le (3) et C_2 pour le (6)] a entraîné la disparition de l'asymétrie du C_3 pour le dérivé du désoxyglucose (3), et du C_2 pour le dérivé du désoxygalactose (6). Ceci pose certains problèmes particuliers de nomenclature que nous examinerons dans une prochaine publication. En tout cas, si nous conservons la dénomination de « forme α » pour la molécule (3) — du fait que son pouvoir rotatoire positif reste dans le même sens que celui des molécules précédentes (1) et (2) — nous ne pouvons pas attribuer au céto-désoxygalactoside (6), la forme anomérique β, bien que son pouvoir rotatoire soit négatif, cette valeur négative étant la conséquence de la suppression de l'asymétrie du C_2.

Le groupe benzylidène de ces deux céto-désoxyhexopyranosides a été éliminé par hydrolyse acide et l'on a obtenu successivement le phényl-désoxy-2 céto-3-α-D-glucopyranoside [F 110-111°; $[\alpha]_D^{20}$ + 162,5 (C = 0,045, MeOH)], présentant dans l'ultraviolet un maximum d'absorption à 274 mμ (ε = 817) et le méthyl-désoxy-3 céto-2-D-galactopyranoside (huile) $[\alpha]_D^{20}$ — 11,5 (C = 0,133, MeOH); dans l'ultraviolet, on décèle un pic à 276 mμ (ε = 173).

L'extension de cette méthode aux autres aryl et alkyl-désoxy-2 (ou -3)-hexosides de la série du glucose et du galactose est actuellement en cours.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) D. Horton et J. S. Jewell, *Carboh. Res.*, 2, n° 3, 1966, p. 251.
(2) B. Lindberg et K. N. Slessor, *Carboh. Res.*, 1, 1965, p. 164.
(3) K. Antonakis, F. Leclercq et M. J. Arvor, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 524.
(4) W. Sowa et G. H. Thomas, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 836.
(5) F. Shafizadeh et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4612.
(6) M. Mac Closkey et G. H. Coleman, *J. Org. Chem.*, 10, 1945, p. 184.
(7) K. Antonakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2112.

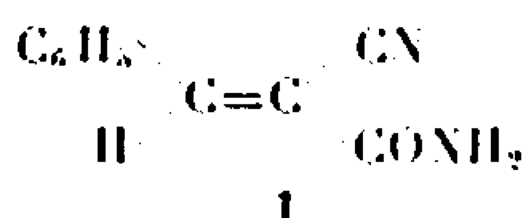
(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'α-cyano-cinnamamide sur les énamines.* Note (*) de MM. **Hervé Person** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'α-cyano-cinnamamide sur les énamines qui dérivent de la pyrrolidine ou de la morpholine et de la cyclopentanone ou de la cyclohexanone conduit à des composés d'addition qui se cyclisent par l'intermédiaire du groupement amide. Après départ d'une molécule d'amine et déshydrogénation, on obtient une tétrahydro-5.6.7.8 oxo-2 quinoléine substituée ou une pyridone-2 substituée.

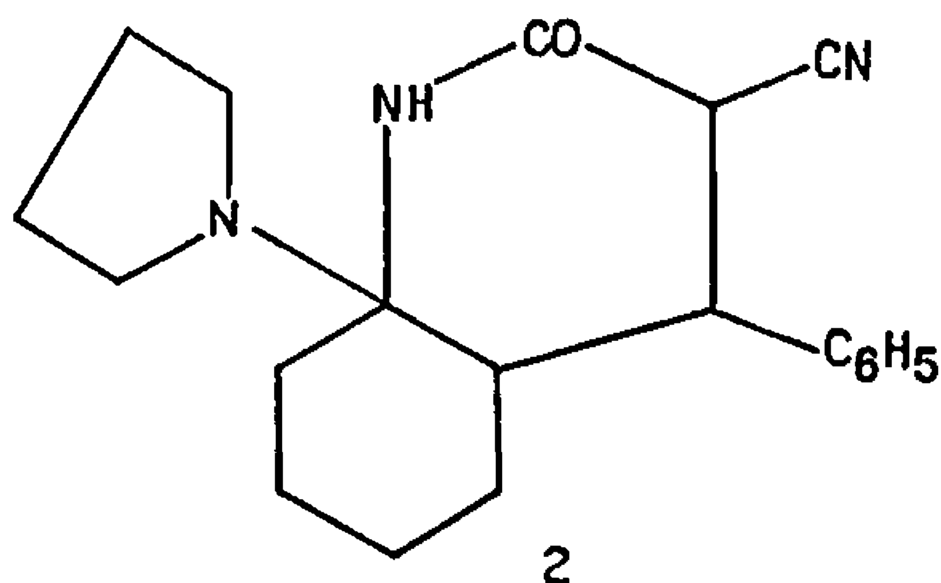
L'action des énamines sur les oléfines électrophiles est bien connue [(1), (2)]. L'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle ou les vinylcétones ont été largement utilisées.

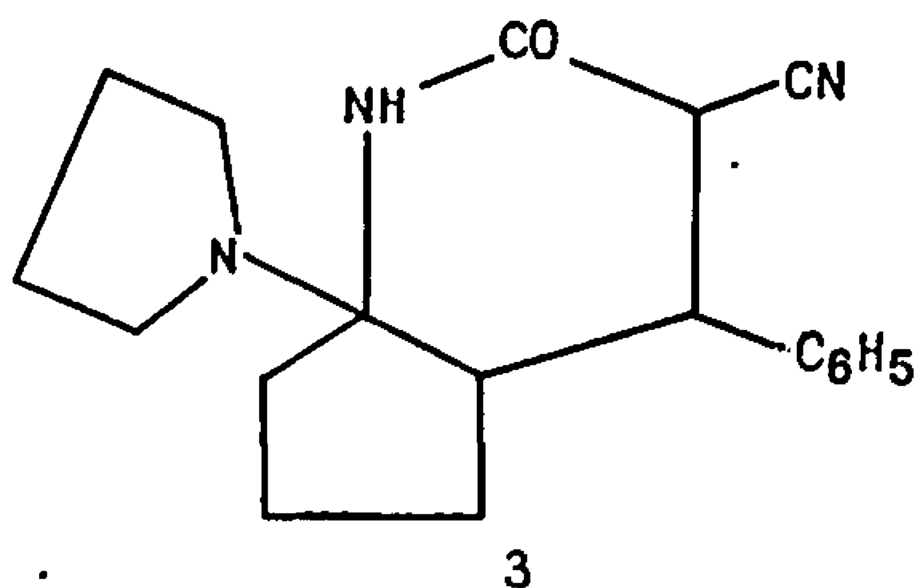
Dans le cadre d'une étude de la réactivité d'amides α-éthyléniques substitués nous avons examiné le comportement de l'α-cyanocinnamide 1 vis-à-vis des énamines qui dérivent de la pyrrolidine ou de la morpholine



et de la cyclohexanone ou cyclopentanone.

L'amide 1 en solution dans le dioxanne donne aisément et quantitativement avec les énamines étudiées des dérivés d'addition qui subissent une condensation intramoléculaire par l'intermédiaire du groupement amide. Avec les énamines dérivant de la pyrrolidine, on a isolé les composés 2 et 3 dont les structures sont en accord avec les données spectroscopiques et la nature des produits d'hydrolyse.



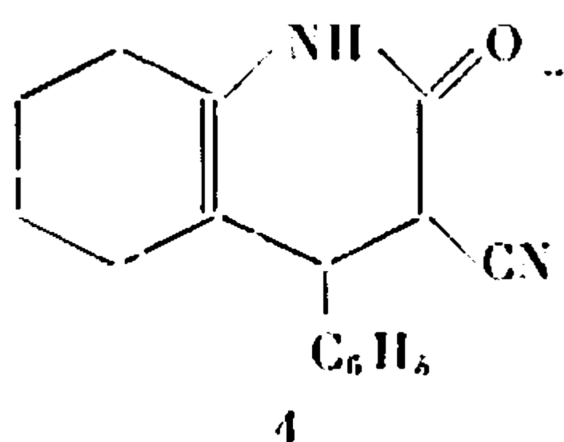


2, F 110° avec décomposition (benzène),
$\nu_{N-H} = 3372\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2248\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1661\ cm^{-1}$.

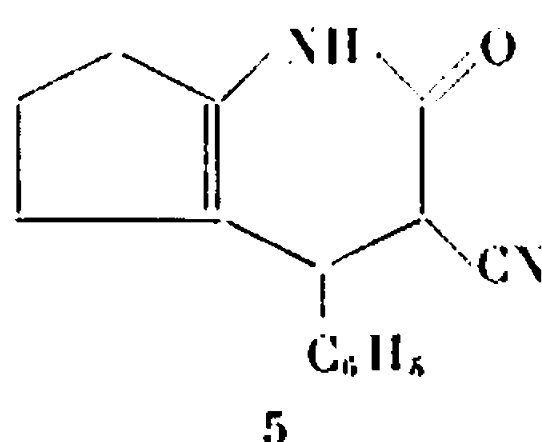
3, F 144-146° avec décomposition (benzène),
$\nu_{C\equiv N} = 2244\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1678\ cm^{-1}$.

Les énamines dérivant de la morpholine donnent aussi des dérivés d'addition cristallisés, mais plus difficiles à purifier que les précédents.

Le départ d'une molécule de pyrrolidine ou de morpholine, sous l'action de HCl, conduit aux dérivés non saturés 4 et 5.



4



5

4, Rdt 92 %, F 174-175°. Spectre infrarouge :

$\nu_{C\equiv N} = 2\,253\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C} = 1721$ et $1689\ cm^{-1}$, $\nu_{N-H} = 3\,412\ cm^{-1}$ (CCl_4).

5, Rdt 25 %, F 161-162°. Spectre infrarouge :

$\nu_{C\equiv N} = 2\,253\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C} = 1723$ et $1700\ cm^{-1}$, $\nu_{N-H} = 3\,418\ cm^{-1}$ (CCl_4).

La position de la double liaison est confirmée par les spectres de R. M. N. Un seul des deux diastéréoisomères possibles est isolé.

Le spectre de 4 présente deux doublets à 4,17 et $3,56.10^{-6}$, correspondants aux protons en α des groupements C_6H_5 et CN(J = 7,5 Hz) et deux signaux non résolus à $\delta = 1,6$ et $1,9.10^{-6}$ (groupements méthylène) (tétraméthylsilane, $\delta = 0$).

De même, le spectre de 5 est constitué de deux doublets à $\delta = 4,18$ et $3,74.10^{-6}$ (protons en α des groupements C_6H_5 et CN) et deux signaux à $\delta = 2,5$ et $2,0.10^{-6}$ (groupements méthylène).

Déshydrogéné par SeO_2, le composé 4 conduit à la tétrahydro-5.6.7.8 cyano-3 phényl-4 oxo-2 quinoléine 6, cristaux jaune, F = 275° [litt. 240° ([3])], Rdt 76 %.

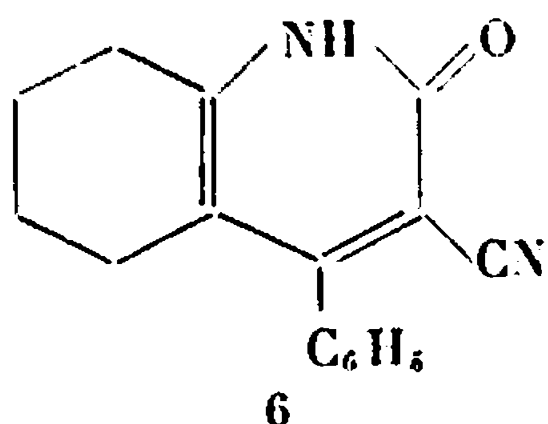
Spectre infrarouge : $\nu_{C\equiv N} = 2\,224\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1645\ cm^{-1}$.

Spectre de R. M. N. : deux triplets à $\delta = 2,87$ et $2,20.10^{-6}$ (CH_2 en α du cycle non saturé) et pic à $\delta = 1,70.10^{-6}$.

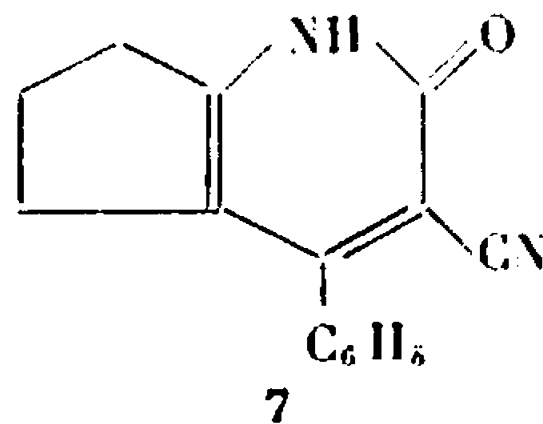
Le dérivé N-méthylé est préparé par traitement de 6 par la soude puis l'iodure de méthyle; F 211-212°, Rdt 76 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O} = 1665\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2\,223\ cm^{-1}$.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : deux triplets à $\delta = 2,74$ et $2,17.10^{-6}$ (CH_2 en α du cycle non saturé), signal mal résolu à $\delta = 1,8.10^{-6}$ et singulet à $\delta = 3,56.10^{-6}$ (méthyle sur l'azote).



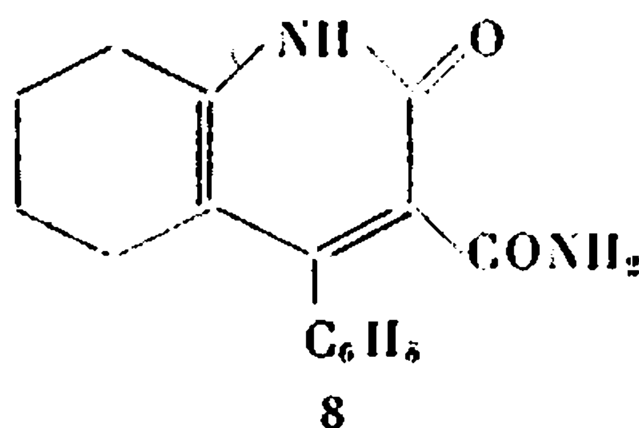
6



7

Le traitement de 2 par une solution normale de soude, à chaud, donne, à côté du composé 6 déjà signalé, l'amide 8 (Rdt 36 %), F 276°,

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O} = 1710$ et $1680\ cm^{-1}$.



Dans les mêmes conditions, le composé 3 donne uniquement la cyanopyridone 7, F 265°, Rdt 35 %, de même que le composé d'addition de 1 sur le N-morpholino-cyclopentène :

Spectre infrarouge : $\nu_{C\equiv N} = 2\,223\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1645\ cm^{-1}$.

Le dérivé N-méthylé est obtenu par action de la soude et du sulfate de méthyle sur 7 : F 215-216°, Rdt 60 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{C\equiv N} = 2\,213\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1638\ cm^{-1}$.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) G. Stork et H. Landesman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5128; G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovics et R. Terrell, *Ibid.*, 85, 1963, p. 207.

(2) I. Flemming et J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2165.

(3) N. Palit, *J. Indian Chem. Soc.*, 26, 1949, p. 501.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du soufre sur quelques alcényl-5 dithiole-1.2 thiones-3.* Note (*) de MM. **Joseph Breliveт**, **Pierre Appriou** et **Jean Teste**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs ont soumis à l'action du soufre à 200° des dithiole-1.2 thiones-3 substituées en 5 par un groupement comportant une double liaison éthylénique conjuguée avec la double liaison de l'hétérocycle. Les premiers résultats conduisent à penser qu'il se formerait un cycle thiophénique condensé sur le noyau dithiolique.

Dans l'axe de la recherche de moyens de synthèse de composés soufrés polycycliques, nous avons tenté d'obtenir des molécules bicycliques en formant successivement les deux hétérocycles soufrés. En particulier, nous avons pensé qu'il serait possible d'accéder à de tels composés en soumettant à l'action du soufre des alcényl-dithiole-1.2 thiones-3 du type

```
              R2
              |
R1—CH=C—C———————S
          ||         |
         HC          S
           \        /
             C
             ||
             S
```

(A)

avec $R_1 =$ phényl diversement substitué et $R_2 =$ H ou CH_3.

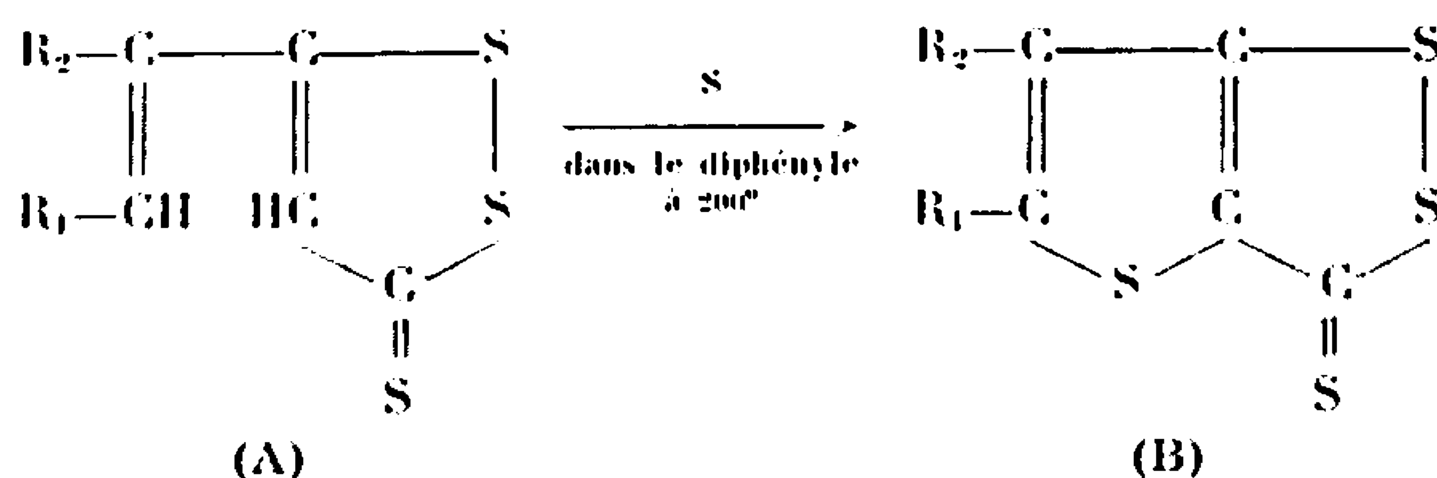
Sur la base de résultats déjà acquis par de nombreux auteurs dans le domaine de la sulfuration des alcènes [(1) à (6)] nous pensions que l'attaque de la chaîne éthylénique par le soufre pourrait conduire selon les cas (en particulier selon la nature de R_2) à la formation d'un deuxième cycle dithiole-1.2 thione-3, ou d'un cycle thiophénique.

Nous avons donc préparé un certain nombre d'alcényl-5 dithiole-thiones de type (A) parmi lesquelles seule la styryl-5 dithiole-1.2 thione-3 ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 =$ H) était déjà décrite [(7), (8)].

Deux composés du type (A) avec $R_2 = CH_3$ ont pu être préparés au départ de la cétone éthylénique correspondante, par une suite de réactions déjà connue dans le cas des cétones simples [(8), (9)].

L'action du soufre à 200° sur ces alcényl-5 dithiole-1.2 thiones-3 (A) a conduit dans chaque cas à un composé cristallisé jaune; les rendements ne sont intéressants qu'en présence d'un catalyseur, la N, N'-orthotolyl-guanidine, déjà utilisée pour la sulfuration des chaînes saturées (10). Quant

à la structure des composés obtenus (B) l'hypothèse la plus vraisemblable dans l'état actuel de notre étude est qu'il s'agit de thiéno-[-3.2-*d*]dithiole-1.2 thiones-3 formées selon le schéma



En effet, l'examen des spectres de masse et les résultats de l'analyse centésimale ont permis d'établir que les composés obtenus possèdent quatre atomes de soufre par molécule et un déficit de deux atomes d'hydrogène par rapport aux dithiole-1.2 thiones-3 (A) de départ.

L'étude R. M. N. dans le cas où $R = CH_3$ montre que les composés obtenus possèdent le radical méthyle. D'autre part, les spectres infrarouges sont en accord avec la structure proposée.

Il semble donc que le soufre ait attaqué l'alcényldithiole-thione (A), d'une part au niveau du CH éthylénique voisin du noyau aromatique (comme dans le cas connu de la sulfuration des aryl-propènes) et, d'autre part, sur l'hétérocycle en position 4.

L'étude de ces composés se poursuit, afin de confirmer la présente hypothèse.

La préparation de thiéno-dithiole-thiones du type (B) n'est pas décrite, mais le composé où $R_1 = R_2 = H$ est signalé dans la littérature à propos de l'étude de ses spectres infrarouge et ultraviolet [(11), (12)].

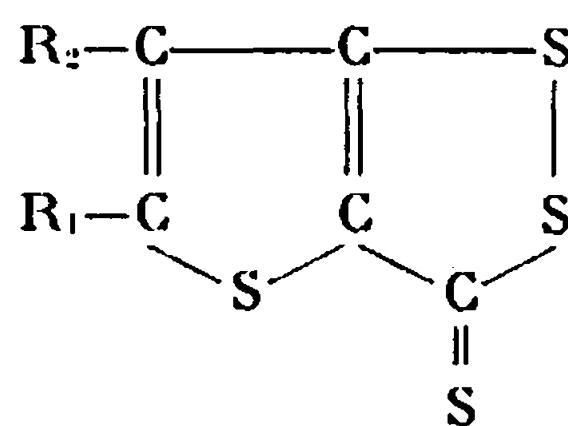
Partie expérimentale. — *Préparation des alcényl-5 dithiole-1.2 thiones-3* (A). — Nous avons suivi les modes opératoires classiques rappelés précédemment [(7), (8), (9)].

Action du soufre. — On mélange intimement au mortier 5 g de dithiole-1.2 thione-3, 7 g de soufre, 20 g de diphényle, et environ 100 mg de N, N'-ortho-tolyl-guanidine comme catalyseur. L'ensemble placé dans un ballon est porté à 200° pendant 1 h 30 mn sous agitation. On note un abondant dégagement de H_2S; le produit de la réaction est extrait au benzène et la dithiole-1.2 thione-3 (B) est isolée par l'intermédiaire de son complexe mercurique selon le procédé classique. On la purifie par chromatographie sur gel de silice dans un mélange à parties égales de benzène et d'éther de pétrole.

Nous avons pu préparer dans les conditions habituelles (13) les dithiole-1.2 ones-3 correspondantes.

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau ci-dessous :

Dithiole-1.2 thiones-3 de type B :



(structure probable)

R_1.	R_2.	Rdt (%).	F (°C).	Théorie.	Analyse. % calc.	Analyse. % tr.	Masse (*) calc.	Masse (*) tr.	F (°C) de la dithiole-1-2 one-3.
C_6H_5	CH_3	17	157 (a)	$C_{12}H_8S_4$	C 51,39 H 2,87 S 45,73	50,90 2,84 45,41	280,45	280	106
p-ClC_6H_4	CH_3	19	159 (b)	$C_{12}H_7S_4Cl$	C 45,77 H 2,24 S 40,73	45,60 2,20 40,40	314,99	316	139
C_6H_5	H	2	172 (b)	$C_{11}H_6S_4$	C 49,59 H 2,27 S 48,14	49,52 2,30 48,08	266,42	266	145
p-ClC_6H_4	H	3	220 (a)	$C_{11}H_5S_4Cl$	C 43,91 H 1,66 S 42,68	44,16 1,84 42,49	300,08	300	190

(*) Spectrographe « A. E. I. » type MS 9 (Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette).

(a) Chloroforme (jaune); (b) Chloroforme-méthanol (jaune).

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) M. G. Voronkov et A. S. Broun, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 59, 1948, p. 1437.
(2) N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 840.
(3) N. Lozac'h et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1389.
(4) Y. Mollier, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1953, p. 561.
(5) A. Lüttringhaus, H. B. König et T. Böttcher, *Ann. Chem.*, 560, 1948, p. 20.
(6) J. Schmitt et A. Lespagnol, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1950, p. 459.
(7) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1958, p. 517.
(8) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2182.
(9) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 327.
(10) E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4255.
(11) R. Mayer, P. Rosmus et J. Fabian, *J. Chromatography*, 15, 1964, p. 153.
(12) J. Fabian, A. Melhorn et R. Mayer, *Z. Chem.*, 5, 1965, p. 22.
(13) E. Klingsberg, *J. Org. Chem.*, 85, 1963, p. 3244.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences de Brest, avenue Victor-Le-Gorgeu, Brest, Finistère.)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-CINQUIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1967

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarisabilités optiques moyennes d'alcanes polysubstitués.* Note (*) de MM. CLAUDE MALAVAL et CLAUDE CLÉMENT, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les réfractions moléculaires ou polarisabilités optiques moyennes d'un certain nombre d'alcanes polysubstitués ont été mesurées à 25°C avec la longueur d'onde 5 460 Å. La substitution des atomes d'hydrogène par les atomes d'halogène ne modifie pas la polarisabilité optique moyenne de la liaison carbone-halogène.

Dans un article récent [1] nous avons étudié l'influence du milieu environnant sur la polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha} = (1/3)(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ d'alcanes normaux et halogénés, α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} sont les polarisabilités optiques principales moléculaires. Nous avons mis en évidence le fait qu'aux erreurs d'expériences près la polarisabilité optique moyenne moléculaire ne dépend pas du milieu à condition que le composé soit étudié en solution dans un solvant de faible interaction moléculaire (interactions intermoléculaires). Par ailleurs, la concordance entre les résultats obtenus et les valeurs calculées a pleinement confirmé l'additivité des polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques. Or, une étude de l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2 = (1/2)[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]$ a mis en évidence dans ces composés l'influence importante des interactions entre liaisons atomiques dans une même molécule [2], interactions conduisant à une modification sensible de l'anisotropie optique de ces liaisons. Il est alors nécessaire de voir quelle est la modification apportée aux polarisabilités optiques moyennes des liaisons par ces interactions intramoléculaires.

C'est pourquoi nous avons déterminé la réfraction moléculaire d'un certain nombre d'alcanes polysubstitués étudiés à l'état liquide pur [1] ou en solution dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane lorsque les composés sont solides à température ordinaire.

Les réfractions moléculaires sont déterminées à 25°C et avec la longueur d'onde 5 460 Å. La pureté de chaque composé est contrôlée par chromatographie en phase vapeur. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que celles précédemment définies [1] et conduisent à une précision expérimentale de ± 0,03 cm^3 pour les composés étudiés à l'état liquide pur; l'erreur expérimentale relative aux réfractions moléculaires déterminées en solution est portée sur le tableau I pour chacun des composés.

TABLEAU I.

Composés.	R. M. exp. (cm³).	R. M. calculé (cm³).	$\frac{\text{R. M. calc} - \text{R. M. exp}}{\text{R. M. calc.}}$ (%).
Dichloro-méthane	16,46	16,52	+0,36
Trichloro-méthane	21,53	21,40	—0,60
Tétrachlorure de carbone (*)	26,20 ± 0,20	26,28	+0,30
Dibromo-méthane	22,06	22,28	+0,98
Tribromo-méthane	29,72	30,04	+0,85
Tétrabromo-méthane (*)	37,5 ± 0,8	37,80	+0,79
Bromo-chloro-méthane	19,26	19,40	+0,72
Bromo-dichloro-méthane	24,23	24,28	+0,20
Bromo-trichloro-méthane	29,39	29,16	—0,79
Dibromo-dichloro-méthane	32,26	32,04	—0,68
Chloro-1 éthane	16,26	16,31	+0,30
Dichloro-11 éthane	21,28	21,19	—0,42
Dichloro-12 éthane	21,13	21,19	+0,28
Trichloro-11.2 éthane	26,03	26,07	+0,15
Tétrachloro-11.22 éthane	31,05	30,95	—0,32
Tétrachloro-111.2 éthane	30,96	30,95	—0,03
Pentachloro-éthane	35,81	35,83	+0,06
Hexachloro-éthane (*), (**)	40,6 ± 0,6	40,71	+0,27
Bromo-1 éthane	19,19	19,19	0
Dibromo-11 éthane (**)	27,2 ± 0,3	26,95	—0,92
Dibromo-12 éthane	27,16	26,95	—0,77
Tribromo-112 éthane	34,71	34,71	0
Tétrabromo-112.2 éthane	42,14	42,47	+0,77
Pentabromo éthane (*)	49,3 ± 1,2	50,23	+1,8
Hexabromo éthane (**)	59 ± 2	57,99	—1,7
Chloro-1 bromo-2 éthane	23,96	24,07	+0,45
Iodo-1 éthane	24,42	24,46	+0,16
Di-iodo-1.2 éthane (*)	37,5 ± 0,4	37,49	+0,01
Chloro-1 propane	20,96	20,98	+0,09
Dichloro-1.2 propane	25,81	25,86	+0,19
Dichloro-2.2 propane	26,02	25,86	—0,61
Trichloro-1.2.3 propane	30,55	30,74	+0,62
Heptachloro-propane (*)	50,1 ± 0,2	50,26	—0,32
Bromo-1 propane	23,83	23,83	0
Dibromo-1.2 propane	31,90	31,62	—0,88
Tribromo-1.2.3 propane	39,30	39,38	+0,20
2.3-dichloro-butane	30,36	30,53	+0,55
11.12-tétrabromo-butane (**)	51,7 ± 0,2	51,81	+0,19

(*) Solution dans le cyclohexane.

(**) Solution dans le tétrachlorure de carbone.

On y a également porté les valeurs calculées à partir des modules de réfraction moléculaire précédemment déterminés [1].

Bien qu'en moyenne légèrement plus élevé que dans le cas précédent [1], l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées reste faible, pratiquement toujours inférieur à 1 %.

Ces résultats mettent donc en évidence la constance de la polarisabilité optique moyenne des liaisons atomiques lorsque leur proche environnement varie par le nombre et la nature des substituants. La polarisabilité optique moyenne n'est donc pas sensible aux effets électroniques de substitution, même lorsque cette substitution a lieu sur le même atome de carbone (effet de champ interne maximal).

(*) Séance du 23 octobre 1967.

[1] C. Clément, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1228.

[2] C. Clément, *Thèse*, Bordeaux, 1965.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

THERMOCHIMIE. — *Méthode de détermination des enthalpies molaires partielles.*

Note (*) de M. **Pierre Leydet**, transmise par M. Albert Tian.

On présente une méthode de détermination des enthalpies molaires partielles plus rapide et plus simple que les procédés classiques fondés sur l'extrapolation des courbes tracées point par point. Elle est appliquée à la détermination des enthalpies de dilution infinie de trois monoalcools (méthanol, éthanol et propanol) dans l'eau.

1. Principe. — Les enthalpies molaires partielles sont définies par la relation

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P},$$

où H est l'enthalpie de la solution et n_i le nombre de moles du constituant i.

Notre méthode de détermination des enthalpies molaires partielles d'un système binaire est fondée sur l'injection linéaire progressive d'un soluté dans un solvant, à température et pression constantes. Deux mesures doivent être réalisées simultanément dans les conditions que nous précisons ci-dessous : le débit constant de cette injection et le flux Φ de chaleur provoqué par le mélange.

En désignant le temps par la lettre t, le débit moléculaire D du soluté arrivant dans le solvant s'écrit

$$D = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{T,P}.$$

Le flux de chaleur provoqué par le mélange correspondant à cette injection de soluté dans le solvant est donné par la relation

$$\Phi = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{T,P}.$$

En remarquant que T et P sont constants, on peut écrire

$$\frac{\Phi}{D} = \frac{\partial Q}{\partial n_i},$$

ce qui conduit à

$$-\frac{\Phi}{D} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \overline{H}_i$$

puisque $H = -Q$.

Le rapport $-\Phi/D$ mesure donc l'enthalpie partielle du mélange.

2. Appareillage et méthode expérimentale. — La mesure du flux Φ est faite avec un microcalorimètre Tian-Calvet; le débit constant est réalisé avec le dispositif d'injection linéaire que nous avons décrit précédemment [(1), (2)]. Il se compose essentiellement d'une seringue à avance linéaire incorporée au montage du microcalorimètre. Une agitation convenable permet d'homogénéiser le mélange au sein de la cellule. Toute-

fois, les impulsions verticales de l'agitateur que nous avons décrit ([3]) ont été remplacées par des impulsions rotatives; l'agitateur à palettes a été remplacé par un agitateur hélicoïdal pour rendre la cellule du microcalorimètre étanche.

Le débit utilisé doit être connu avec une grande précision; il est dans nos expériences égal à 0,1925 ± 0,0003 cm^3/h et est mesuré par voie gravimétrique à 25°C. Le dispositif ainsi décrit permet d'injecter 2 cm^3 de la substance i dans les 8 cm^3 de solvant contenu dans la cellule.

En exprimant le flux Φ en calories par heure et le débit D en moles par heure, on obtient $\overline{H}_i$ en calories par mole.

3. Résultats. — Nous avons appliqué cette méthode à la mesure des chaleurs de dilution infinie de monoalcools dans l'eau. Dans ces cas, les thermogrammes sont sensiblement des segments de droite à pente négative. Cette allure de courbe a déjà été indiquée dans des travaux concernant l'injection linéaire en microcalorimétrie [([1]), ([2])].

Le flux Φ à l'origine se déduit du thermogramme par correction à l'aide de la méthode Calvet-Camia ([4]). La quasi-linéarité des courbes facilite cette opération : il suffit de corriger deux points pour définir la nouvelle droite. L'étalonnage du microcalorimètre a été réalisé à l'aide d'une réaction dont l'enthalpie est bien connue, à savoir la neutralisation de la soude par l'acide sulfurique dans des conditions de concentration bien déterminées ([5]). Ces expériences nous ont permis de mesurer les chaleurs de « dilution infinie » des trois premiers monoalcools (méthanol, éthanol et propanol normal).

Les échantillons nous ont été fournis par « Prolabo » (R. P.) pour le méthanol et l'éthanol; quant au propanol, c'est un produit « Merck » (réf. 996).

Dans nos conditions opératoires, la reproductibilité de la mesure de Φ se situe autour de 0,5 %. Toutefois, Φ étant mesuré par comparaison avec une réaction connue à 0,5 % près, nous pouvons avoir, dans le cas le plus défavorable, une erreur de 1 % sur la valeur de Φ. Enfin, les échantillons utilisés n'étant pas rigoureusement purs, on peut admettre encore une erreur de 1 % due aux impuretés (notamment l'eau) contenues dans l'échantillon quand il s'agit de produit « Prolabo » R. P. et de 2 % pour le propanol « Merck ».

Les résultats obtenus sont les suivants :

Éthanol : $\Delta H_\infty = -2,470 \pm 0,06$ kcal/mole
Méthanol : $\Delta H_\infty = -1,650 \pm 0,04$ »
Propanol : $\Delta H_\infty = -2,390 \pm 0,08$ »

A titre de comparaison, nous indiquons ci-dessous les résultats obtenus par d'autres auteurs (en kcal/mole).

	R. Aveyard ([6]).	N. B. S. ([7]).	Landolt-Börnstein ([8]).
Éthanol............	—2,39 ± 0,02	—2,49	—2,58
Méthanol............	—1,75 ± 0,03	—1,75	—1,68
Propanol............	—2,20 ± 0,03	—	—

Conclusion. — Cette méthode donne des résultats en bon accord avec ceux de la littérature. Elle est applicable à de nombreux mélanges liquides et elle permet, en une seule expérience, de mesurer une enthalpie molaire partielle.

Des travaux en cours dans notre laboratoire permettront d'améliorer les qualités mécaniques du dispositif d'injection (seringues parfaitement calibrées) et d'obtenir une plus grande précision ainsi qu'une plus grande exactitude dans la comparaison des enthalpies partielles et des chaleurs de mélange.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) P. Leydet, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Marseille, 1963.

(2) L. Goudard et P. Leydet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4063.

(3) P. Leydet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 48.

(4) E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 818-826.

(5) S. R. Gunn, *Symposium on Thermodynamics and Thermochemistry*, 2e section, Lund, juillet 1963.

(6) R. Aveyard et A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 2265-2278.

(7) *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Circular 500 of the National Bureau of Standards, United States Government, Washington, D. C., 1952.

(8) Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 5e édition, II, Springer Verlag, Berlin, 1931.

(Centre de Recherches de Microcalorimétrie et Thermochimie du C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformations dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium de teneurs en cadmium comprises entre* 20 *et* 56 at. %. Note (*) de MM. Claude Frantz, Michel Gantois et Antoine Pianelli, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode d'enregistrement des intensités diffractées et diffusées permettant l'approche de l'équilibre en température croissante et décroissante montre que le diagramme est de type péritectoïde. L'ordre $CdMg_3$ ne s'individualise pas sur les courbes conjuguées alors que l'ordre CdMg se traduit par des maximums non confondus délimitant, comme pour AuCu [1] et $AuCu_3$ [2], un domaine biphasé.

La préparation, l'analyse chimique, les traitements thermiques de recristallisation et de mise en ordre des alliages ont été décrits dans deux Notes précédentes [[3], [4]]. En vue de leur examen par diffraction des rayons X aux températures élevées, les alliages sont mis sous la forme de plaquettes de poudre agglomérée par compression au centre desquelles nous insérons un couple chromel alumel de type Thermocoax de 0,5 mm de diamètre.

Les alliages peuvent être classés, selon les transformations qu'ils subissent, en quatre catégories :

a. $I \rightleftharpoons I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$: en at. Cd %, 20,85; 22,90; 24,00; 25,20; 26,10; 27,10; 28,00; 29,00; 30,00; 31,95 ± 0,05 %;

b. $I + II \rightleftharpoons I \rightleftharpoons I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$: 34,00 et 35,90;

c. $I + II \rightleftharpoons II + \alpha \rightleftharpoons \alpha$: 37,90; 40,00;

d. $II \rightleftharpoons II + \alpha \rightleftharpoons \alpha$: 41,85; 44,05; 45,80; 47,90; 50,00; 51,90; 55,90.

I *représente la phase hexagonale* DO_{19} (Strukturbericht) ordonnée autour de $CdMg_3$.

II, *la phase orthorhombique* B_{19} (S.B) *ordonnée autour de* CdMg.

α *représente, pour toutes les compositions*, la solution solide désordonnée de structure hexagonale compacte.

Le tracé des courbes conjuguées (*fig.* 1) pour les alliages du groupe *d* a été effectué à la fois par la méthode classique d'observation de l'apparition ou de la disparition, en température croissante ou décroissante, des raies $(10\bar{1}1)_\alpha$, $(0002)_\alpha$ et $(021)_{II}$, $(111)_{II}$, $(002)_{II}$ et par la méthode mise au point par l'un d'entre nous [[1], [2]] qui consiste à étudier les variations, en fonction de la température, de l'intensité du fond de diffusion dues à la phase désordonnée α. Pour les alliages des groupes *a*, *b* et *c*, nous n'avons pu utiliser que cette dernière méthode pour mettre clairement en évidence l'apparition ou la disparition de la phase α car les raies de cette phase sont indiscernables de celles de la phase I. L'évolution de la phase I est suivie grâce à la raie de surstructure $(10\bar{1}1)_I$, celle de la phase II grâce à la raie $(011)_{II}$ dont

l'expression du facteur de structure comprend un terme important dépendant du paramètre d'ordre et un terme non négligeable indépendant de ce paramètre. Ces deux raies sont pratiquement confondues, ce qui rend délicate la détermination de la ligne FG (*fig.* 1). L'existence du palier BC est démontrée par la coïncidence à ± 0,5°C près, des températures de début de transformation des alliages à 37,90 et 40,00 at. Cd % du groupe *c*,

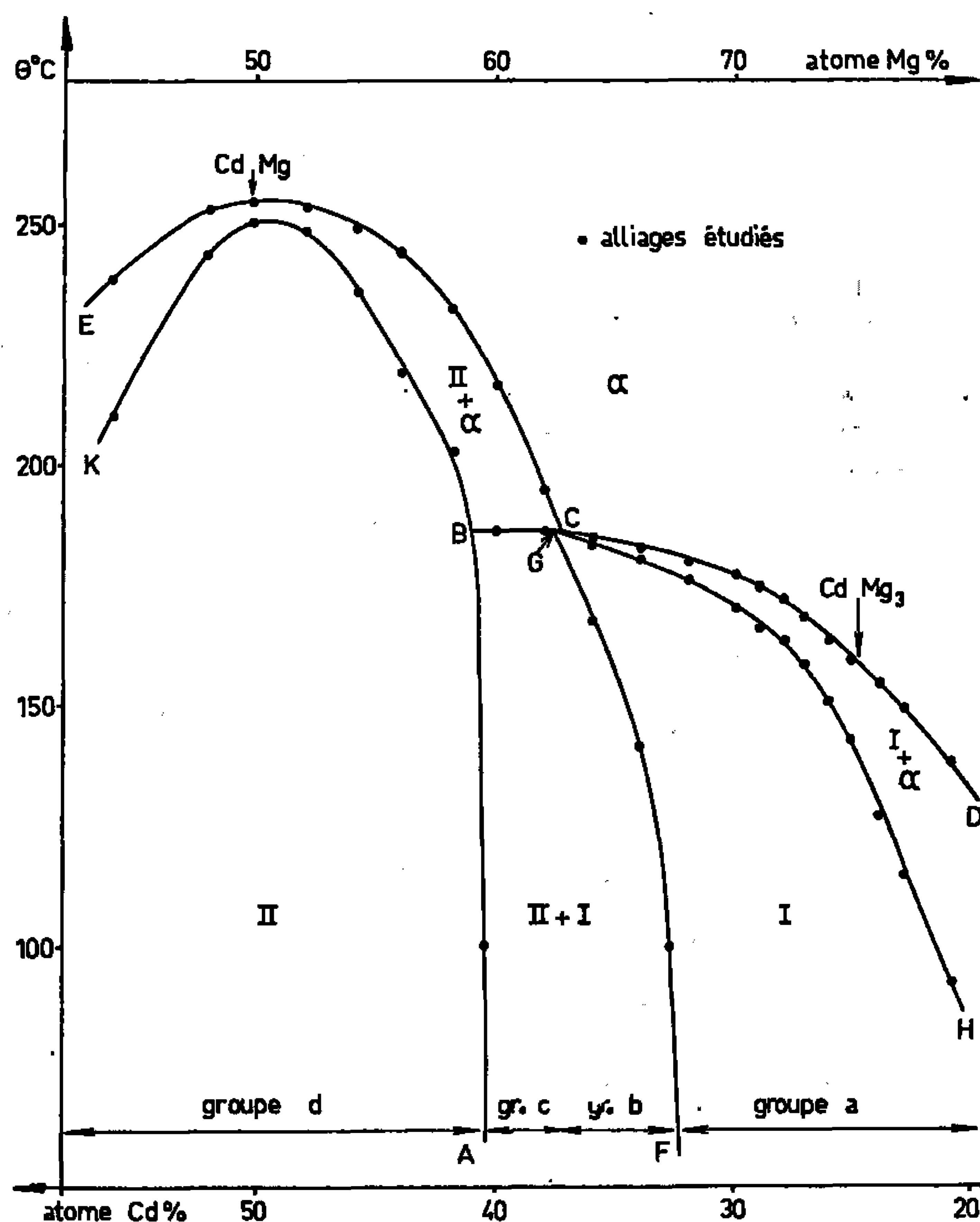


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des alliages cadmium-magnésium entre 20 et 56 at. Cd %.

telles qu'elles apparaissent sur les courbes de la figure 2 qui représentent les variations, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée au voisinage des raies $(10\bar{1}1)_{I}$ et $(011)_{II}$. La détermination précise des lignes conjuguées HG et CD n'a pu être réalisée que grâce à l'extrême sensibilité de nos enregistrements du fond continu. En particulier, notre méthode permet de mettre en évidence la phase α dans le mélange I + α pour les teneurs comprises entre 28 et 36 at. Cd %, c'est-à-dire dans la région où ces deux courbes sont très voisines. Moore et Raynor ([5]), qui utilisaient des mesures de largeur de raie à mi-intensité, ne sont pas parvenus à déceler la phase α dans cette région du diagramme.

Enfin, pour la composition équiatomique CdMg les deux courbes conjuguées présentent deux maximums séparés par un intervalle de température de 3,5°C. Une exploration très fine de ce domaine montre, qu'à l'équilibre, le rapport des phases II et α varie de façon continue avec la température. Des observations analogues effectuées, dans le diagramme or-cuivre, pour les compositions AuCu et $AuCu_3$ [(1), (2)], ont été interprétées par Jean Hertz [(6), (7)] dans le cadre d'une théorie des fluctuations

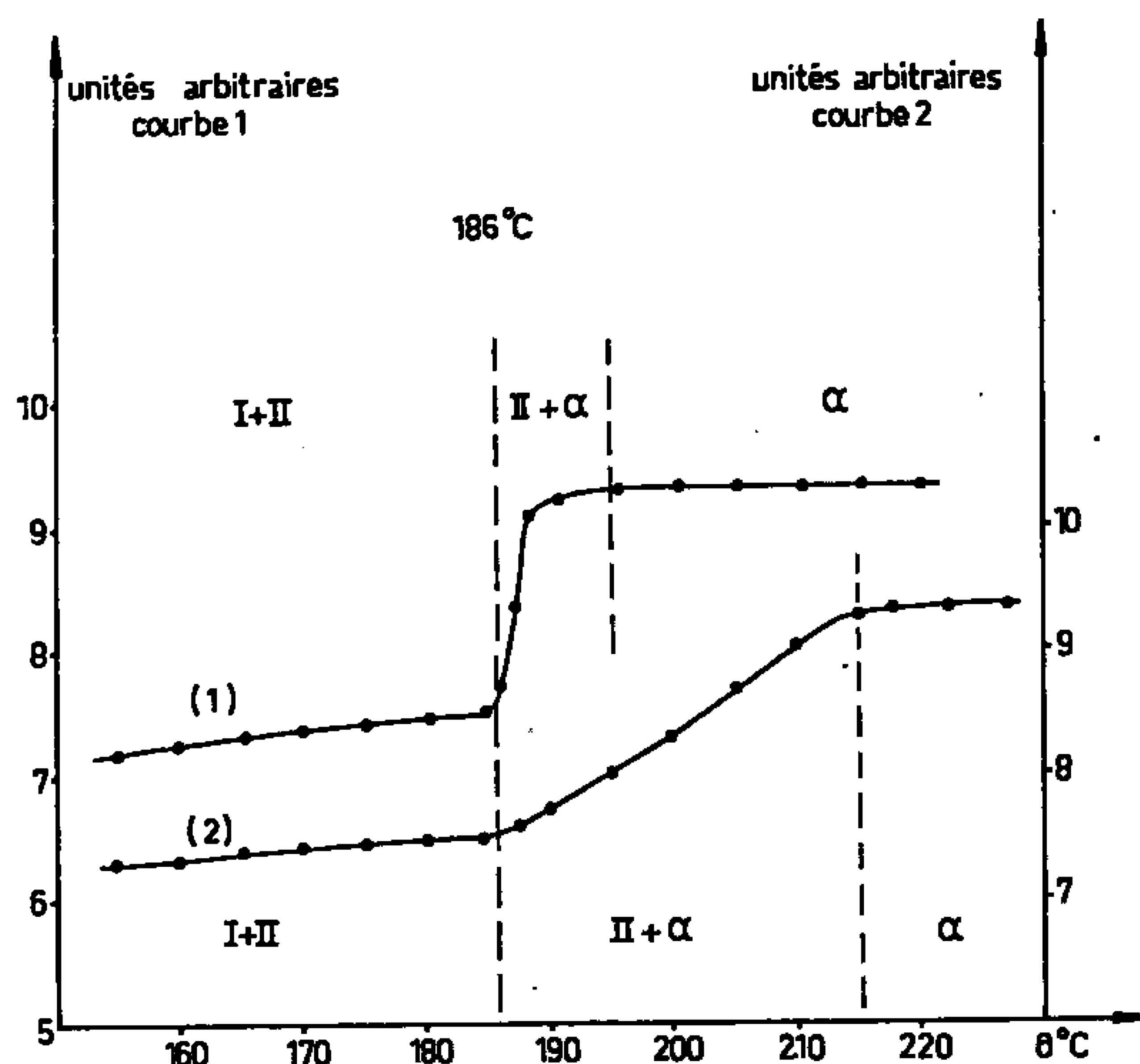


Fig. 2. — Variations, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée.

Courbe (1) : alliage à 37,90 at. Cd %;
Courbe (2) : alliage à 40,00 at. Cd %.

La légère croissance de l'intensité dans le domaine I + II est due à la diminution des paramètres d'ordre des phases I et II et à l'augmentation de l'agitation thermique. A 186°C, l'apparition de la phase α en grande quantité (alliage à 37,90 at. Cd %), ou en faible quantité (alliage à 40,00 at. Cd %), se traduit par une augmentation rapide (courbe 1) ou lente (courbe 2) du fond continu. La température de début de transformation I + α → α est déterminée sur la courbe de variations de l'intensité de la raie $(011)_{II}$.

de phases de type Brody-Bartenev. Nous avons observé, pour la composition équiatomique CdMg et pour les compositions voisines, une dissymétrie entre les cinétiques de mise en ordre et de mise en désordre. Le retard à la mise en ordre (3°C environ) s'interprète probablement, comme dans le cas des alliages or-cuivre-nickel (1) par la condition de germination des domaines d'ordre. Nous n'avons observé aucun phénomène de ce genre autour de la composition $CdMg_3$. Ce résultat est en contradiction avec les conclusions d'Edwards (8).

Enfin, nous avons pu mettre en évidence, par analyse thermique différentielle, le phénomène thermique accompagnant la transformation de ces alliages.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) M. GANTOIS, *Thèses*, Nancy, 1966.
(2) M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1543.
(3) C. FRANTZ et M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 670.
(4) C. FRANTZ et M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1927.
(5) A. MOORE et G. V. RAYNOR, *Acta met.*, 1957, p. 601-612.
(6) J. HERTZ, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1931.
(7) J. HERTZ, *Thèses*, Nancy, 1967.
(8) D. A. EDWARDS, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 2, 1966, p. 561-564.
(9) M. GANTOIS, *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* (à paraître).

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C.N.R.S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E. N. S. M. I. M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrométrie infrarouge : détermination du coefficient d'absorption molaire de la vibration δ_{oop} du groupe isopropényle des additions* 3.4, *à* 888 cm⁻¹. Note (*) de MM. **François Assioma**, **Jacques Cornibert** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que la largeur d'une bande d'absorption augmente avec la largeur spectrale de fente S* du monochromateur utilisé dans les montages de spectrométrie infrarouge. La conséquence de ce phénomène est que la valeur ε_{max}, du coefficient d'absorption molaire mesurée à la fréquence où l'absorption est maximale, décroît quand S* augmente. Ramsay (1) a montré que cette valeur est déjà environ 20 % plus faible que la valeur théorique qui correspondrait à une largeur de fente infiniment fine, c'est-à-dire à un rayonnement monochromatique, quand S* est égale à la moitié de la largeur à mi-hauteur de cette bande théorique. Cet effet gêne considérablement l'emploi de la spectrométrie infrarouge dans les analyses quantitatives puisque l'expérimentateur ne peut l'éliminer qu'en procédant à des mesures de référence sur des échantillons étalons. C'est pour cette raison, du fait de l'absence de polyisoprènes modèles, les uns riches en additions 3.4 et les autres riches en additions 1.2, qu'on ne pouvait aboutir à des résultats quantitatifs en appliquant cette technique à l'analyse de la microstructure des polyisoprènes synthétiques. Or, cet obstacle n'existe plus puisqu'on sait, depuis quelques années, à la fois synthétiser les polymères modèles nécessaires et effectuer l'analyse de leur microstructure par une technique complémentaire : la spectrométrie de R. M. N. [(2), (3)].

Dans cette Note, nous étudierons l'absorption maximale du vibrateur $=CH_2$ du groupe isopropényle à 888 cm⁻¹ grâce à l'emploi de polymères riches en additions 3.4 et 1.4 et exempts d'additions 1.2. On sait que l'étude de cette absorption est essentielle dans la détermination du taux d'additions 3.4 car les absorptions dues aux autres structures sont très faibles dans cette région du spectre infrarouge.

Analyse de la microstructure des échantillons par R. M. N. — Nous disposions de huit échantillons de polyisoprène 3.4 + 1.4-*cis*. Les quatre premiers (4) ont été obtenus en amorçant la polymérisation par un métal alcalino-terreux et les suivants (5) par des catalyseurs type Ziegler-atta. Leur microstructure a été déterminée grâce à l'emploi d'un spectromètre « Varian HA 100 ». Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Ils montrent que le taux d'additions 3.4 couvre un domaine relativement large : de 17 à 60 %. Les cyclisations parasites qui diminueraient le taux d'insaturation totale sont négligeables dans les deux séries d'échantillons.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR $\varepsilon_{3.4}^{888}$ EN FONCTION DE S*. — Les expériences ont été faites avec un spectromètre « Perkin-Elmer 125 », en utilisant des cellules d'épaisseur $e \simeq 0,1$ cm à fenêtres de KBr et des solutions de 0,25 à 0,5 g/100 cm³ de polymère dans CS_2.

1° Nous avons tout d'abord opéré à largeur spectrale de fente S* constante afin de vérifier qu'en introduisant dans les calculs les taux d'additions 3.4 fournis par les expériences précédentes, le dépouillement des spectres infrarouges permettait bien de retrouver une même valeur de $\varepsilon_{3.4}^{888}$.

Les calculs ont été faits en prenant comme ligne de base la droite tracée entre les fréquences 940 et 760 cm⁻¹ qui est quasiment horizontale.

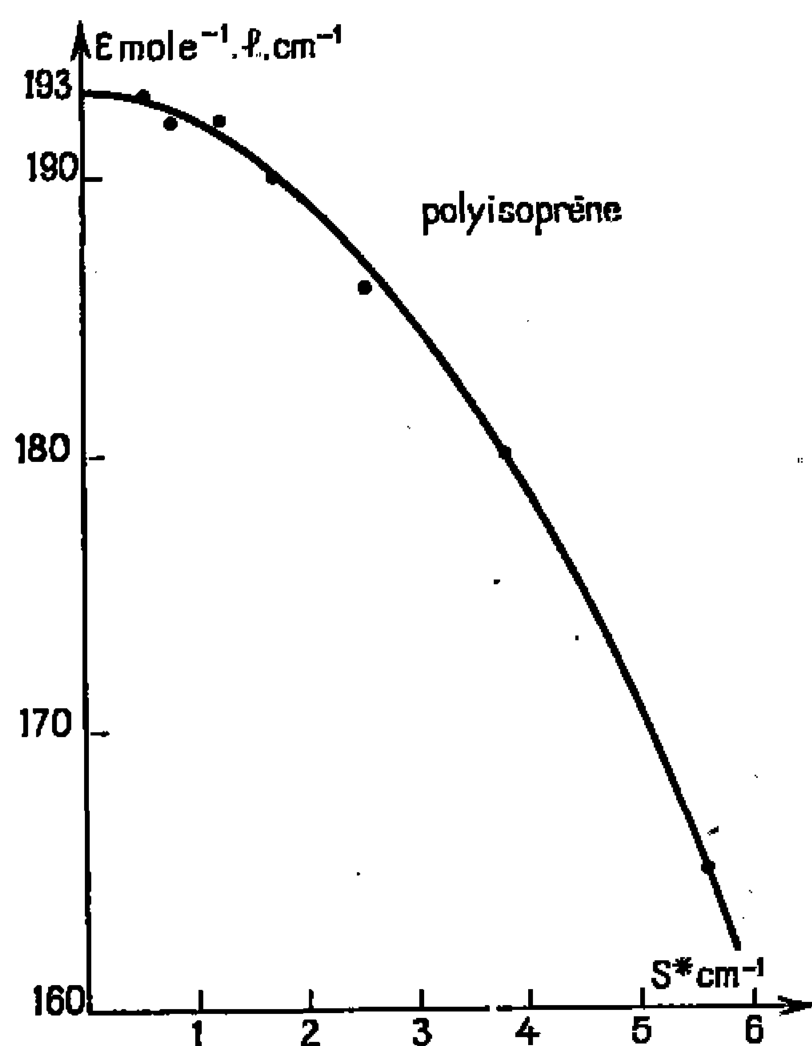


Fig. 1.

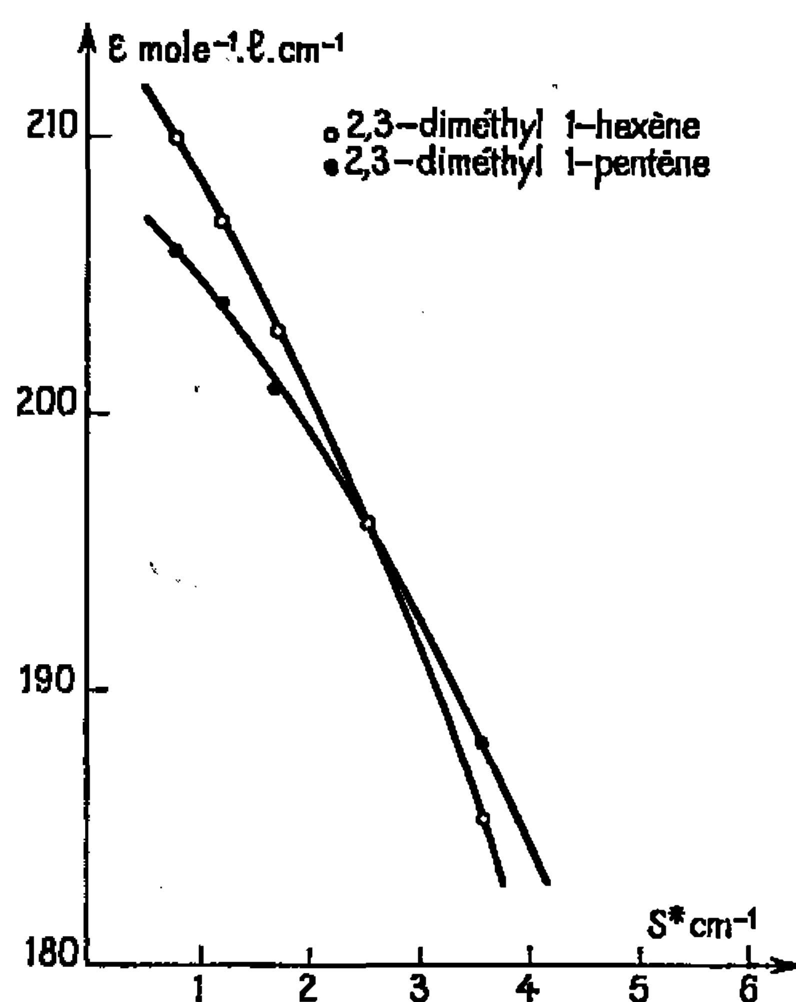


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Variation de $\varepsilon_{3.4}^{888}$ en fonction de S*.

A titre d'exemple, les résultats obtenus pour $S^* = 1,7$ cm⁻¹ (d'après les indications du constructeur de l'appareil) et $e = 0,105$ cm sont portés sur le tableau I. L'écart par rapport à la valeur moyenne 191 mole⁻¹.l.cm⁻¹ reste inférieur à 1,5 % : il est de l'ordre des erreurs d'expérience.

TABLEAU I.

Détermination de $\varepsilon_{3.4}^{888}$ *pour* $S^* = 1,7$ cm⁻¹.

Échantillon n°	cg/100 cm³.	% 3.4.	$\log \frac{I_0}{I}$.	ε (mole⁻¹.l.cm⁻¹).
1	0,382	37	0,418	192
2	0,270	40	0,313	188
3	0,283	58	0,492	195
4	0,502	60	0,875	188
5	0,360	17	0,149	188
6	0,388	37	0,423	191
7	0,348	39	0,405	190
8	0,322	25	0,250	195

2° Nous avons ensuite déterminé la courbe de variation de $\varepsilon_{3.4}^{888}$ en fonction de S* dans le domaine des valeurs comprises entre 0,5 et 5,6 cm^{-1} couvert par l'appareil. Cette courbe est tracée sur la figure 1. On voit que la valeur théorique $^{*}\varepsilon_{3.4}^{888} \simeq 193$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ qui correspondrait à l'usage d'un rayonnement monochromatique est pratiquement atteinte pour $S^{*} \leq 1$ cm^{-1}. On voit aussi que la décroissance de ε tend à s'accélérer quand la largeur spectrale de fente augmente. Ceci montre l'importance de l'étalonnage qui doit être fait avant d'entreprendre toute analyse par spectrométrie infrarouge.

La théorie prévoit par ailleurs que la valeur du produit ε_{max} par la largeur de la bande $\Delta V_{1/2}$ doit être peu sensible aux variations de S* dans le domaine étudié. Cette propriété n'est en fait pas utilisable pour déterminer ε_{max} car l'imprécision de la détermination graphique de la largeur des bandes est trop grande.

Discussion des résultats. — 1° Nous avons répété les expériences de spectrométrie infrarouge avec les 2.3 diméthyl 1-pentène et 1-hexène. Ces deux oléfines, parmi d'autres, avaient été utilisées par Richardson et Sacher ([4]) à l'époque où les polymères modèles étaient inaccessibles. On remarquera sur la figure 2 que les courbes de variation de $\varepsilon_{3.4}^{888}$ en fonction de S* ne sont pas superposables. Par ailleurs, les valeurs théoriques $^{*}\varepsilon$ ne sont pas directement accessibles puisque les bandes d'absorption sont plus fines que dans les polymères par suite de l'absence de l'effet d'élargissement causé par la présence de longues chaînes porteuses des oscillateurs dans les macromolécules. L'absence de relation simple entre tous ces résultats illustre bien les difficultés qu'entraîne l'emploi de modèles moléculaires élémentaires.

2° Les valeurs de $\varepsilon_{3.4}^{888}$ que nous avons déterminées en fonction de S* pour les polyisoprènes sont d'un ordre de grandeur moitié supérieur à la valeur 101 $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ que Ciampelli et coll. ([5]) avaient obtenue sur des polyisoprènes également préparés par catalyse Ziegler-Natta. La largeur spectrale de fente qui correspond à leur valeur n'a pas été précisée. On peut cependant penser, l'appareil utilisé étant un spectromètre « PE 21 », que les mesures ont été faites dans les conditions normales d'utilisation préconisées par le constructeur, c'est-à-dire avec $S^{*} \simeq 5$ cm^{-1}. Il est de toute manière possible d'affirmer que la différence entre nos résultats et la valeur de Ciampelli et coll. est beaucoup trop grande pour être due seulement à une différence de S*. Il faut donc admettre que la valeur de l'insaturation totale du polymère, à partir de laquelle le taux d'additions 3.4 a été calculé, était très inférieure à 100 %. La présence de cycles formés aux dépens des additions 3.4 peut justifier cette hypothèse. On sait en effet, qu'en absence d'informations complémentaires fournies par d'autres méthodes d'analyse, la présence de cycles peut être passée inaperçue dans l'interprétation des spectres infrarouges ([6]) et, que d'autre

part, la formation de ces cycles peut résulter des conditions d'emploi des catalyseurs type Ziegler-Natta.

3° Notons enfin que dans une première Note ([7]), nous avions cru pouvoir affirmer que l'emploi de la valeur de Ciampelli et coll. dans l'analyse infrarouge des polyisoprènes obtenus par amorçage de la polymérisation avec les métaux alcalino-terreux menait à des résultats concordants avec ceux de l'analyse faite par R. M. N. A l'époque, nous utilisions un spectromètre « Varian HR 100 » muni d'un enregistreur G 14. L'erreur commise provient du fait que les courbes intégrales ainsi obtenues étaient beaucoup trop imprécises pour justifier l'usage que nous en faisions. Ceci nous a été prouvé par la répétition des expériences dans les conditions plus favorables décrites ci-dessus.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

([1]) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
([2]) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134.
([3]) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1793.
([4]) Échantillons de N. Mayer, Centre de Recherches sur les Macromolécules (*Thèse, 3e cycle*, Strasbourg, 1964).
([5]) Échantillons du Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison : (*a*) G. Delheye et F. Dawans, *Makromol. Chem.*, 98, 1966, p. 164; (*b*) F. Dawans et P. Teyssié, *Ibid.* (sous presse); (*c*) P. Teyssié, J. Durand et F. Dawans, *Symposium I.U.P.A.C. sur les polymères*, Bruxelles, juin 1967.
([6]) W. S. Richardson et J. Sacher, *J. Polymer Sc.*, 10, 1953, p. 353.
([7]) F. Ciampelli, D. Morero et M. Cambini, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.
([8]) Y. Kossler, Communication privée.
([9]) F. Assioma et J. Marchal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 705.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet des radiations ionisantes sur l'oxyde de nickel. Modification du nombre de cations* Ni^{3+}. Note (*) de MM. **Éric Gisquet** et **Michel Destriau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure de la variation du nombre de cations Ni^{3+} dans un oxyde de nickel irradié par les rayons γ ou les rayons X montre une augmentation de ce nombre avec la dose reçue.

L'oxyde de nickel, semi-conducteur de type *p*, contient des cations Ni^{3+} dus, soit à l'excès d'oxygène à l'intérieur du réseau, soit à l'oxygène chimisorbé sous forme forte à la surface ([1]). Charman, Dell et Teale ([2]), ainsi que Maxim et Braun ([3]), ont trouvé que, par irradiation dans un réacteur nucléaire, il y avait une augmentation du nombre de cations Ni^{3+}. Yamashina et Sano ([4]) ont également observé le même phénomène avec les rayons γ du cobalt 60.

Nous avons repris ce travail avec les rayons γ (« Gamma-Cell » dont l'activité est d'environ 5 000 Ci) et les rayons X (Majorix 150 de « Philips Industrie »; à fenêtre de béryllium, tension de 140 kV, intensité du filament 11 mA, à une distance de 16,5 cm).

Le dosage des ions Ni^{3+} est basé sur la méthode de Bunsen Rupp qui utilise les propriétés oxydantes des ions Ni^{3+} vis-à-vis des ions Cl^-. Le chlore formé est déplacé par les ions iodures d'une solution d'iodure de potassium, et l'iode produit est dosé par le thiosulfate de sodium; ce dernier dosage est suivi par la méthode du « dead stop end point » ([5]).

L'oxyde de nickel utilisé est un produit Merck dit très pur. Les irradiations, par les rayons γ et les rayons X, sont effectuées à l'air libre.

Dans les figures 1 et 2, nous avons porté respectivement les variations de $100\,Ni^{3+}/Ni = \Delta x$, dues à l'irradiation en fonction de la dose absorbée par l'oxyde de nickel dans le cas des rayons γ et de la dose absorbée par un dosimètre de Fricke pour les rayons X.

Nous constatons qu'avec les rayons γ, Δx croît avec la dose, nous voyons également un phénomène de seuil autour de $0{,}9 \cdot 10^7$ rd. Ceci est conforme aux résultats de la bibliographie, mais la dose limitant le seuil est plus faible.

Avec les rayons X, nous voyons qu'il y a également une augmentation de Δx avec la dose reçue.

Sans comparer les doses, nous voyons que l'augmentation de Δx est beaucoup plus importante dans le cas des rayons X. Rappelons à ce sujet que les rayons X sont beaucoup plus absorbés par l'oxyde de nickel que

les rayons γ, qu'ils sont également plus ionisants et créent plus d'états excités.

Nous pouvons envisager les hypothèses suivantes pour expliquer les variations de Δx, c'est-à-dire celles de la quantité d'oxygène chimisorbé sous forme forte :

— une radiochimisorption d'oxygène gazeux à la surface de l'oxyde de nickel. I. Maxim et T. Braun ([2]), lors de leurs travaux dans un réac-

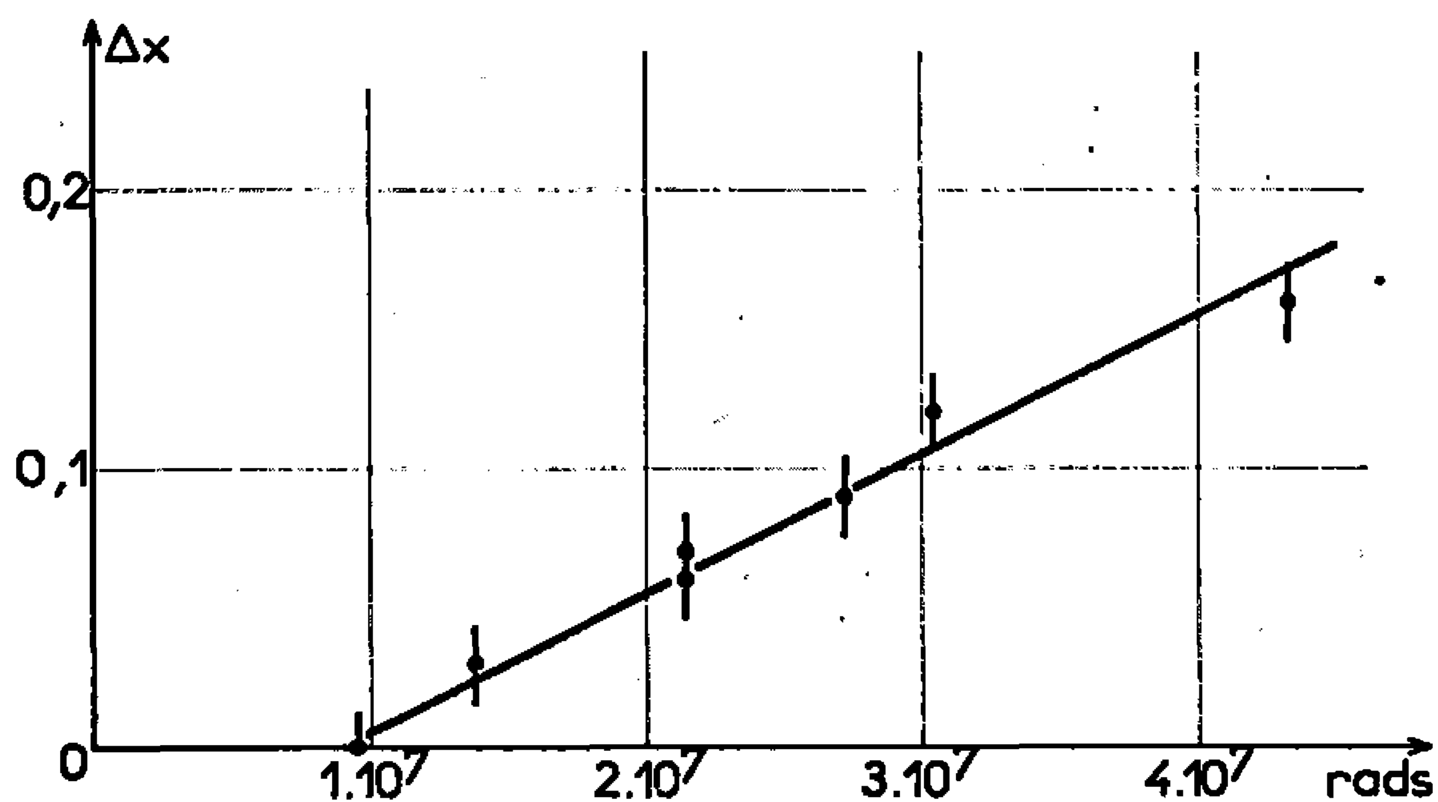


Fig. 1.

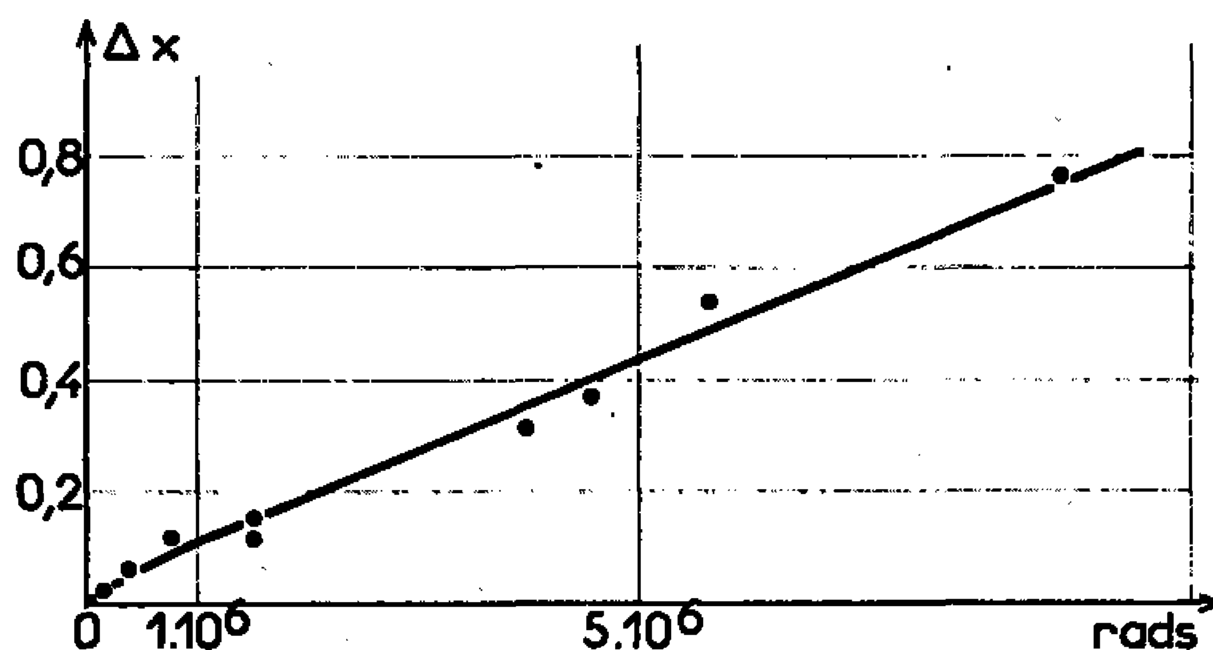


Fig. 2.

teur nucléaire, l'avaient écartée car ils obtenaient les mêmes Δx sous vide et sous pression d'oxygène;

— l'existence de plusieurs formes d'oxygène chimisorbé sur l'oxyde de nickel ([6]), et l'équilibre entre ces différentes formes peut être déplacé ([7]) en faveur de la forme décelable par le dosage iodométrique, c'est-à-dire la forme forte. Nous aurions un équilibre métastable n'évoluant que lentement car, au bout de 70 h, Δx ne varie pratiquement pas;

— la radiolyse des liquides adsorbés étant beaucoup plus importante que celle de ces mêmes liquides non adsorbés ([8]), l'eau chimisorbée pourrait donner de l'oxygène et des électrons solvatés permettant à l'oxygène de se chimisorber sous forme forte. Nous voyons une indication en faveur de cette troisième hypothèse dans le fait que des mesures que nous avons

faites en présence d'oxygène sur des échantillons dégazés donnent des Δx inférieurs à ceux obtenus pour des échantillons non dégazés.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) TH. WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse*, Masson, Paris, 1961.

([2]) H. B. CHARMAN, R. M. DELL et S. S. TEALE, *Trans. Faraday Soc.*, 59, nº 2, 1963, p. 470.

([3]) I. MAXIM et T. BRAUN, *J. Phys. Chem.*, 24, 1963, p. 537.

([4]) T. YAMASHINA et M. SANO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, nº 10, 1965, p. 1801.

([5]) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959, p. 204.

([6]) P. C. GRAVELLE, G. MARTY et S. J. TEICHNER, Conférence Assemblée annuelle de la Société chimique, Nantes, 1967.

([7]) TH. WOLKENSTEIN, *Disc. Faraday Soc.*, 31, 1961, p. 209.

([8]) J. M. CAFFREY et A. O. ALLEN, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 33.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Département de Chimie physique, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* UV_2O_8.
Note (*) de Mlle **Paulette Pailleret**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système V_2O_5-UO_3 a mis en évidence un composé de formule chimique UV_2O_8 ([1]). Il nous a paru intéressant de préparer des monocristaux de cette phase et d'en déterminer la structure pour compléter notre travail sur des oxydes ternaires de vanadium +V et des éléments +VI A, MoV_2O_8 [([2]), ([3])] notamment.

Nous opérons par chauffage des oxydes U_3O_8 et V_2O_5, à 650° sous un courant d'oxygène, pendant 24 h, suivi d'un refroidissement très lent. Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles jaune verdâtre.

Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés par rotation autour de *a*, avec la radiation K_α du molybdène permettent de calculer les paramètres de la maille orthorhombique.

$$a = 5,70\ \text{Å}, \quad b = 11,78\ \text{Å}, \quad c = 10,42\ \text{Å}, \quad V = 699\ \text{Å}^3.$$

Les valeurs des paramètres ont été vérifiées et précisées grâce au diagramme de Debye-Scherrer (tableau I).

Tableau I.

d en (Å). calc.	d en (Å). obs.	$\frac{I}{I_0}$	h, k, l.	d en (Å). calc.	d en (Å). obs.	$\frac{I}{I_0}$	h, k, l.
7,805	7,75	m	0 1 1	2,382	2,38	tf	0 2 4
5,890	5,90	m	0 2 0	2,369	2,37	tf	1 0 4
5,000	5,01	F	1 0 1	2,338	2,34	tf	1 4 2
4,603	4,61	f	1 1 1	2,323	2,32	tf	1 1 4
3,902	3,91	f	0 2 2	2,302	2,31	m	{ 2 3 0 / 2 2 2
3,845	3,83	F	1 0 2				
3,674	3,69	F	0 3 1	2,252	2,25	tf	2 3 1
3,655	3,65	F	1 1 2	2,198	2,20	m	1 2 4
3,331	3,35	m	0 1 3	2,166	2,16	f	2 1 3
3,088	3,10	m	1 3 1	2,131	2,14	tf	1 5 1
2,945	2,96	f	0 4 0	2,109	2,11	tf	2 3 2
2,770	2,77	F	2 1 0	2,090	2,09	tf	1 4 3
2,677	2,67	f	2 1 1	2,064	2,06	m	2 2 3
2,605	2,61	m	0 0 4	2,029	2,03	tf	1 3 4
2,564	2,57	m	{ 0 4 2 / 2 2 0	2,009	2,02	m	2 4 1
				1,963	1,97	m	0 6 0
2,537	2,54	m	1 4 1	1,957	1,96	m	1 0 5
2,500	2,49	tf	2 0 2	1,931	1,93	tf	1 1 5
2,446	2,44	tf	2 1 2	1,921	1,92	tf	2 3 3

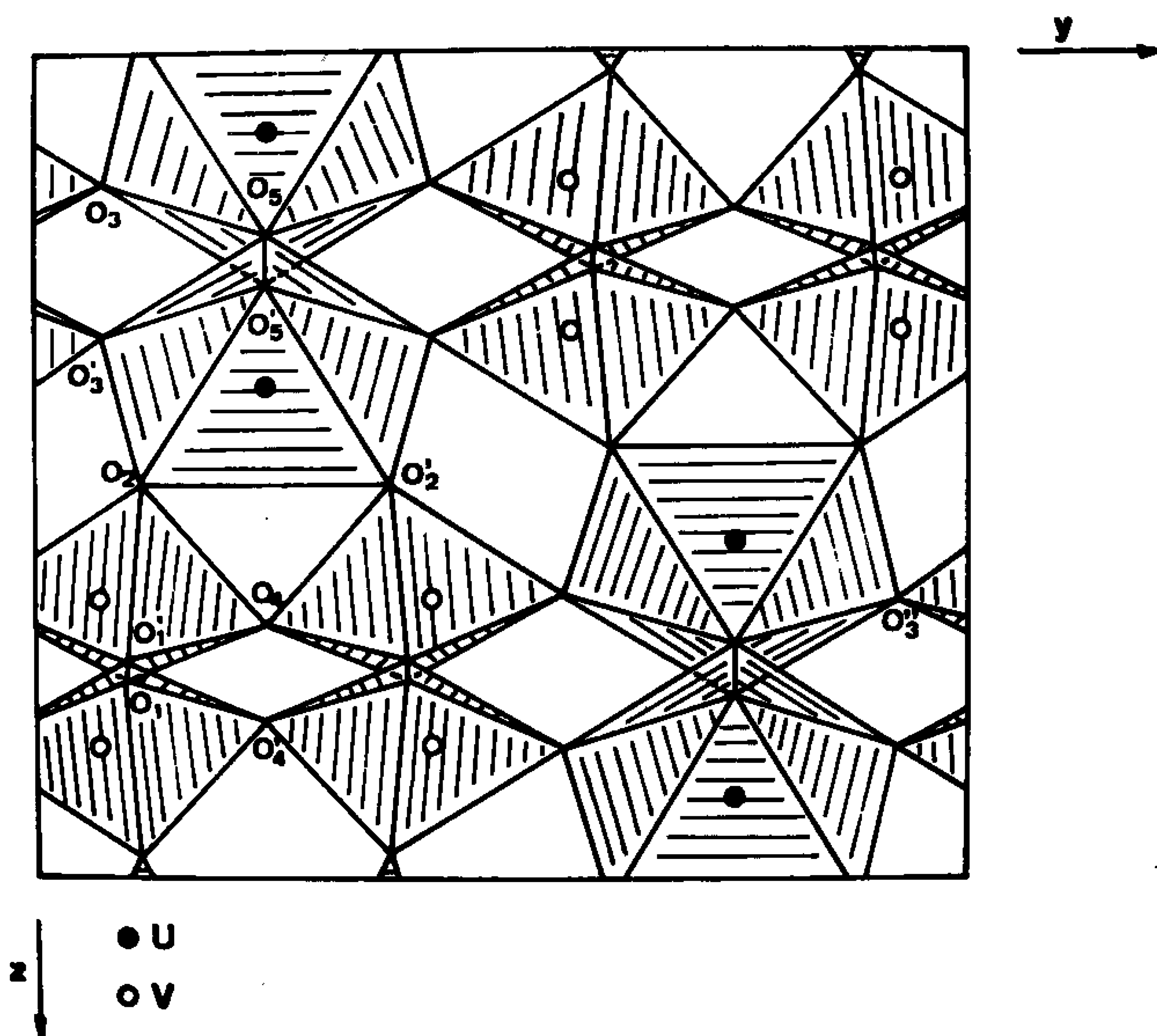
La densité pycnométrique dans le xylène $d = 4,50$ conduit à un nombre de groupements formulaires $Z = 4$ et une densité théorique $d_{théor} = 4,45$.

L'existence des seules réflexions

$$k+l=2n \text{ pour } (0kl), \quad h=2n \text{ pour } (hk0), \quad h=2n \text{ pour } (h00),$$
$$k=2n \text{ pour } (0k0), \quad l=2n \text{ pour } (00l).$$

est compatible avec la loi d'extinction systématique du groupe P *nma.*

Les intensités ont été mesurées photométriquement au microdensitomètre et ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation. Le cristal



Projection de la structure sur le plan (100).

était suffisamment petit pour négliger les corrections d'absorption. Les valeurs des facteurs d'échelle et du facteur de température moyen ont été déterminées par application de la méthode de Wilson.

La strate équatoriale $0kl$ nous a donné la projection Ovw de la fonction de Patterson perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$, calculée sous forme de photosommes. L'étude de la figure formée par les pics de la fonction de Patterson autour de l'origine nous a permis de donner les positions des atomes lourds.

Un affinement sur ordinateur « C.D.C. 3600 » selon un programme procédant par essais et retouches [4] pour les 74 réflexions de la strate $(0kl)$ a donné

un facteur de reliabilité $R = |F_o - F_c| / |F_o|$ de 0,21. Les facteurs de structure dans ce programme ont été calculés en tenant compte de la diffusion anomale. Pour l'ensemble des plans (0*kl*), (1*kl*), (2*kl*) utilisés R était de 0,17.

Étant donné le faible pouvoir diffractant des atomes d'oxygène relativement à ceux des atomes d'uranium et de vanadium, nous n'avons pu faire qu'une hypothèse sur leurs positions. Les coordonnées des 32 atomes d'oxygène ont été introduites dans un dernier affinement qui portait également sur le coefficient de température de chaque atome supposé isotrope.

Le facteur de reliabilité était finalement égal à 0,145.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique.

TABLEAU II.

Atomes.	Positions de Wyckoff.	*x*.	*y*.	*z*.	B (Å²).
U	4 *c*	0,0779	0,2500	0,0985	0,74
V	8 *d*	0,3014	0,0681	0,6652	0,64
O_1	8 *d*	0,5321	0,0985	0,7408	2,87
O_2	8 *d*	0,3340	0,1135	0,5220	1,97
O_3	8 *d*	0,1424	0,0710	0,1577	3,29
O_4	4 *c*	0,2849	0,2500	0,6905	3,56
O_5	4 *c*	0,8209	0,2500	0,2232	2,57

La figure représente une projection de la maille sur le plan (100). Les atomes d'uranium sont hexacoordinés; ils sont au centre de pyramides à base pentagonale, aux sommets desquelles se placent les atomes d'oxygène. Les atomes de vanadium se trouvent au centre de bipyramides triangulaires groupées deux à deux par une arête commune (O_1-O'_1).

TABLEAU III.

	Å.		Å.		Å.
U-U	4,25	V-O'_1	1,85	O_2-O''_3	2,6
V-V	3,35	V-O_4	2,16	O_2-O_4	2,4
U-O_2	2,46	V-O''_3	1,67	O_2-O'_5	3,0
U-O_3	2,23	O_1-O'_1	2,9	O'_3-O_5	2,7
U-O_5	1,96	O_1-O_2	2,6	O'_3-O'_5	3,0
U-O'_5	2,32	O_1-O''_3	2,4	O''_3-O'_1	2,9
V-O_2	1,60	O_1-O_4	2,3	O_4-O'_1	2,4
V-O_1	1,57	O_2-O'_1	3,0	O_5-O'_5	2,9

Dans le tableau III sont groupées les valeurs des distances interatomiques. Notons que l'écart-type correspondant aux coordonnées des atomes

d'oxygène de l'ordre de 0,04 Å, ne permet pas d'évaluer les distances interatomiques avec une précision supérieure à 0,1 Å.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) J. C. Bobo, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 1.

(2) H. Eick et L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1658.

(3) P. Pailleret, J. Borensztajn, W. Freundlich et A. Rimsky, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1131.

(4) J. Borensztajn, *Thèse*, Paris, 1967, nº C. N. R. S. A. O. 1121.

(*Équipe de Recherches C. N. R. S. W. Freundlich,*
Laboratoire de Chimie minérale,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réaction de la benzoparaquinone avec quelques dérivés de la phénothiazine.* Note (*) de MM. **Jean Meunier** et **François Leterrier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action de la benzoparaquinone en milieu acide sur certains dérivés de la phénothiazine provoque la formation de radicaux cations intensément colorés. La stabilité spectrale des colorations obtenues, leur intensité et leur reproductibilité permettent de les utiliser dans le domaine analytique.

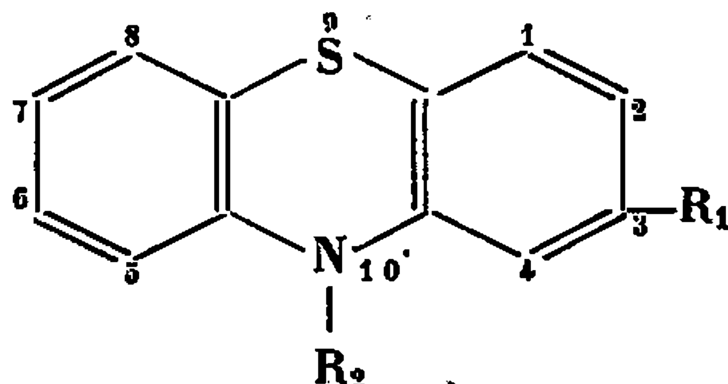
La phénothiazine et un grand nombre de ses dérivés possèdent des propriétés oxydoréductrices qui se manifestent différemment selon l'agent oxydant, la nature ou le pH du milieu réactionnel. Les stades d'oxydation des phénothiazines sont nombreux et la plupart des réactions décrites conduisent à des colorations fugaces difficilement utilisables en analyse. Il est donc nécessaire de choisir un agent oxydant (et les conditions de son utilisation) qui provoque la formation d'une espèce suffisamment stable pour être exploitée à des fins analytiques.

Les principaux réactifs déjà connus pour la caractérisation des dérivés de la phénothiazine apportent dans le milieu réactionnel une concentration élevée en ions hydrogène et un accepteur d'électrons (le plus souvent ions métalliques à degré d'oxydation maximal ou persels). Nous avons voulu étudier l'action d'un accepteur d'électrons organique, la benzoparaquinone, en milieu acide.

La présence d'un acide de pK_A bas est suffisante pour développer des colorations avec les dérivés de la phénothiazine. En dehors de l'acide nitrique qui possède par lui-même à froid et à forte concentration un pouvoir oxydant important, on constate que la simple dissolution de phénothazine base ou des dérivés précédents dans les acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique conduit à des colorations. Ces réactions, qui se produisent en milieu très acide, sont attribuées à la présence d'oxygène dissous dans les solutions car il faut admettre que, si de telles réactions relèvent d'un mécanisme d'oxydoréduction, elles sont dépendantes de la présence dans le milieu réactionnel d'un accepteur d'électrons ([1]). En ce qui concerne l'acide sulfurique, il a été montré que, par son pouvoir oxydant dans un milieu très acide, il provoquait l'apparition d'une coloration contemporaine de la formation de radicaux cations. Le radical cation de la phénothiazine obtenu par action de l'acide sulfurique a notamment été étudié en résonance paramagnétique électronique par Lhoste et Tonnard ([2]).

Les colorations obtenues par dissolution des dérivés de la phénothiazine dans les acides purs précédemment cités évoluent en s'intensifiant selon la nature de l'acide. La figure montre la cinétique du développement de la coloration d'une solution 5.10^{-5} M de chloro-3 (diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine (chlorpromazine) dans divers acides.

1. Action de la benzoparaquinone sur les dérivés de la phénothiazine. — Les dérivés de la phénothiazine qui ont été utilisés répondent à la formule générale ci-contre. Ce sont :



— la chlorpromazine;
— la diméthylamino-2 propyl-10 phénothiazine;
— la méthoxy-3 (méthyl-2 diméthylamino-3 propyl)-10 phénothiazine;
— la méthylthio-3 [β (1′ méthyl-2′ pipéridyl)]-10 éthylphénothiazine;
— la cyano-3 [(hydroxy-4 pipéridino)-3 propyl]-10 phénohtiazine;
— la diméthylsulfamoyl-3 [(méthyl-4 pipérazinyl-1)-3 propyl]-10 phénothiazine.

Ils ont été étudiés à la concentration 5.10^{-5} M en solution chlorhydrique, phosphorique ou sulfurique. La benzoparaquinone a été apportée dans le milieu à la concentration finale de 2.10^{-4} M.

L'addition de benzoparaquinone aux solutions acides des dérivés précédents développe intensément les colorations déjà observées sans modification de leur spectre.

Les densités optiques mesurées et la cinétique des réactions observées dans les 30 premières minutes, pour la chlorpromazine, sont représentées dans la figure. Les résultats rassemblés dans cette figure conduisent aux conclusions suivantes :

a. en présence de benzoparaquinone, l'intensité des réactions colorées dépend de la nature et de la concentration de l'acide dans le milieu;

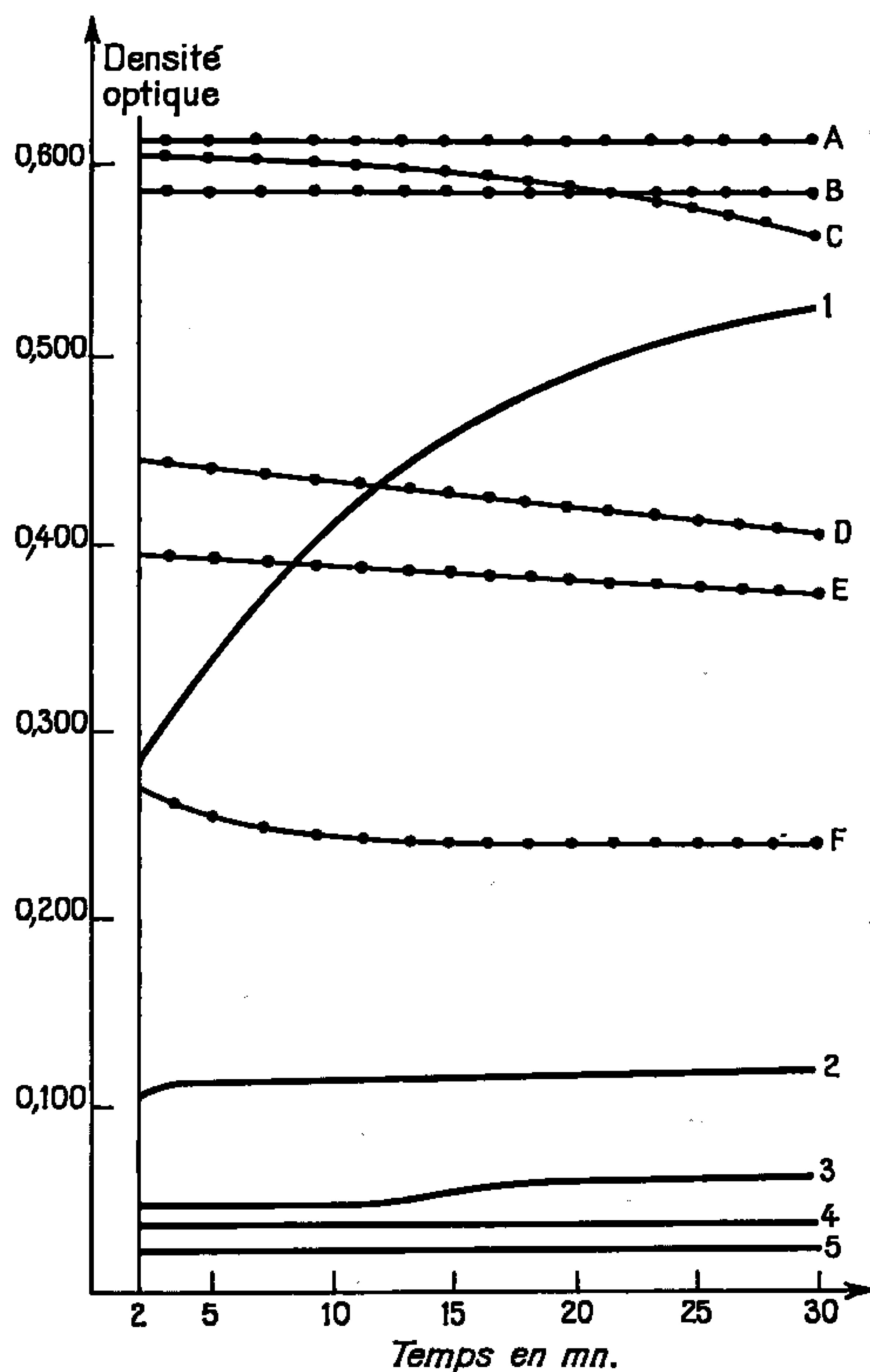
b. dans les 30 premières minutes de la réaction, aucune différence notable de densité optique n'a été observée selon que la réaction est effectuée à la lumière ou à l'obscurité;

c. l'acide phosphorique à une concentration au moins égale à 75 % conduit à des colorations stables;

d. les coefficients d'extinction moléculaire calculés après 10 mn de réaction sont les suivants (cas de chlorpromazine) :

	HCl ($d = 1,18$).	H_3PO_4 ($d = 1,71$).	H_2SO_4 ($d = 1,83$).
Pur	8 400	12 200	–
75 %	8 540	11 800	–
50 %	5 400	7 600	11800

2. Nature et intérêt de la réaction. — L'action de la benzoparaquinone conduit à la formation de radicaux cations qui coïncide avec l'apparition de la coloration. Le spectre de résonance paramagnétique électronique enregistré avec la phénothiazine base est identique à celui obtenu par l'acide sulfurique et décrit par Lhoste et Tonnard ([3]).



Cinétique des réactions colorées de la chlorpromazine (5.10^{-5} M) : cuve de 1 cm, $\lambda = 527$ nm, température : 25°C.

(*a*) En solution dans les acides : 1 : H_2SO_4, $d = 1{,}83$; 2 : H_2SO_4, 50 % ; 3 : H_3PO_4, $d = 1{,}71$; 4 : HCl, $d = 1{,}18$ et H_3PO_4, 75 % ; 5 : HCl, 50 % et H_3PO_4, 50 %.

(*b*) En solution dans les acides après addition de benzoparaquinone (2.10^{-4} M).
A : H_3PO_4, $d = 1{,}71$; B : H_3PO_4, 75 % ; C : H_2SO_4, 50 % ;
D : HCl, $d = 1{,}18$; E : H_3PO_4, 50 % ; F : HCl, 50 %.

L'action de ce nouveau réactif en milieu acide permet de définir les longueurs d'onde des maximums d'absorption des colorations obtenues avec différents dérivés ; la stabilité des spectres est en faveur de leur utilisation comme élément analytique de caractérisation des dérivés parmi lesquels ceux utilisés en thérapeutique.

Les réactions colorées précédemment décrites qui présentent, notamment en milieu acide phosphorique, un développement maximal immédiat et une stabilité durant un temps suffisant pour permettre des mesures absorptiométriques, peuvent faire l'objet d'applications quantitatives. Les premières études réalisées dans ce domaine montrent en effet que les absorptions suivent la loi de Beer. L'intérêt d'une nouvelle méthode de dosage des dérivés précédents est à souligner car la méthode de Dubost

et Pascal ([2]) actuellement la plus utilisée (action de l'acide sulfurique concentré) ne semble pas présenter les mêmes avantages notamment en reproductibilité et en stabilité que celle qui sera fondée sur les résultats précédents. Cette nouvelle méthode apporterait aussi une amélioration sur celle que nous avons présentée récemment ([4]), qui utilisant l'action oxydante du pentachlorure d'antimoine, exige d'opérer en milieu anhydre.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

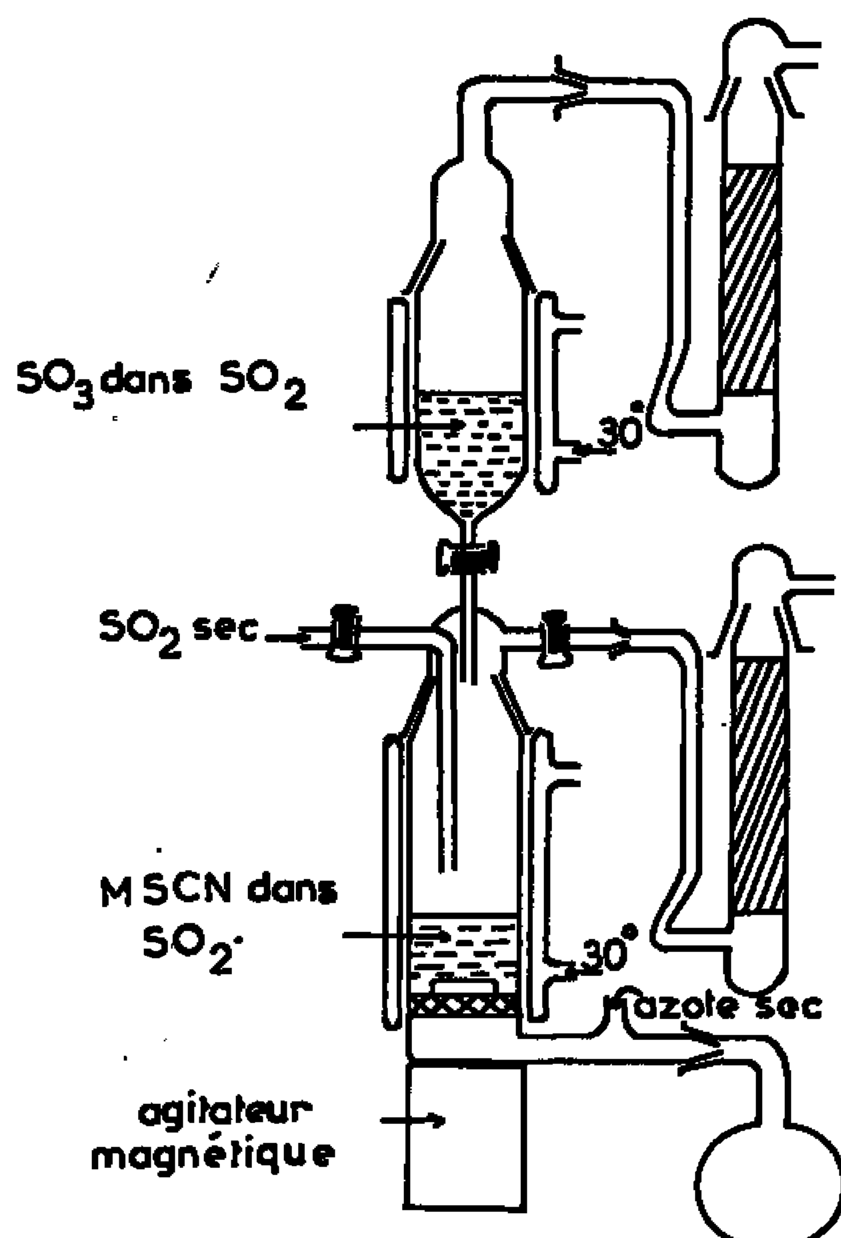
([1]) J.-P. Billon, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 183.
([2]) P. Dubost et Mlle S. Pascal, *Ann. Pharm. franç.*, 11, 1953, p. 615.
([3]) J.-M. Lhoste et F. Tonnard, *J. Chim. Phys.*, 5, 1966, p. 678.
([4]) J. Meunier, B. Viossat, F. Leterrier et P. Douzou, *Ann. Pharm. franç.*, 1967 (sous presse).

(*Val-de-Grâce, Laboratoire de Biochimie et Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, 277 bis, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des thiocyanosulfates de potassium et d'ammonium.* Note (*) de MM. SERGE NOËL et MICHEL WARTEL, présentée par M. Georges Champetier.

Les thiocyanosulfates de potassium et d'ammonium sont obtenus par action d'une solution de SO_3 dans SO_2 liquide sur des solutions de KSCN et NH_4SCN dans le même solvant à — 30°. L'hydrolyse conduit au sulfate acide et HSCN; la réaction avec N_2O_5 donne le disulfate.

De nombreux chlorosulfates alcalins ont été préparés à l'état pur aussi bien par réaction directe du chlorure avec l'anhydride sulfurique ou l'acide chlorosulfurique [(1), (2)], qu'en solution dans SO_2 liquide (3); le bromosulfate de potassium a été obtenu par action d'une solution de SO_3 dans



l'anhydride sulfureux liquide sur une solution de bromure de potassium dans SO_2 liquide, maintenue à — 30° (4).

Par contre, malgré la grande solubilité des thiocyanates alcalins dans l'anhydride sulfureux liquide, il semble que les thiocyanosulfates soient peu connus. Nous avons relevé une seule référence sur le thiocyanosulfate d'ammonium (5); le caractère assez peu réducteur de l'ion thiocyanate $(SCN)^-$ permet de prévoir qu'une réaction d'oxydoréduction en présence d'anhydride sulfurique n'est pas autant à craindre qu'avec Br^-.

Le thiocyanate alcalin est séché sous pression réduite sur anhydride phosphorique suivant la méthode décrite par Avinens pour la dessication des sulfates acides (6); il est alors introduit dans un tube d'Allihn. L'anhydride sulfureux est condensé à — 50° jusqu'à dissolution complète

du sel, favorisée par une agitation magnétique (*voir* schéma). Cette solution, de couleur jaune, est maintenue sur le verre fritté par une légère surpression d'azote sec.

Une ampoule à brome maintenue comme le réacteur à — 30° par jaquettes thermostatées contient la solution de SO_3 obtenue par distillation d'oléum dans SO_2. On l'introduit goutte à goutte dans le réacteur en maintenant le thiocyanate en excès : la précipitation est immédiate. On filtre et on lave avec SO_2. Le résidu solide, maintenu pendant quelques minutes sous pression réduite pour éliminer le SO_3 retenu, est blanc, pulvérulent. Le sel de potassium est stable quelques heures à température ordinaire; il prend ensuite une teinte jaune citron. Nous le conservons à — 78°; le sel d'ammonium se comporte de la même façon.

Voici quelques résultats d'analyse :

Sel de potassium.

	Masse (g).	S $\times 10^3$.	(SCN) $\times 10^3$.	K $\times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$ trouvé.	$H^+ \times 10^3$ calculé.	Bilan pondéral (g).
Théorique.	1,000	5,65	5,65	5,65	–	11,3	–
Trouvé....	1,000	5,58	5,44	5,65	11,11	11,15	0,989
	1,000	5,51	5,58	5,60	10,97	11,02	0,979

Les rapports S/SCN et K/S sont voisins de 1 ; l'acidité et le bilan pondéral coïncident à 2 % près ou mieux.

Sel d'ammonium.

	Masse (g).	S $\times 10^3$.	(SCN) $\times 10^3$.	NH_4^+ $\times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$ trouvé.	$H^+ \times 10^3$ calculé.	Bilan pondéral (g).
Théorique.	1,000	6,41	6,41	6,41	–	12,82	–
Trouvé....	1,000	6,37	6,29	6,33	12,68	12,74	0,993
	1,000	6,41	6,35	6,42	12,32	12,82	1,000

Les rapports S/SCN et NH_4/S sont voisins de 1 à moins de 1 % près; le bilan pondéral coïncide à moins de 1 % près.

Plusieurs réactions de ces sels ont été étudiées : l'hydrolyse du sel de potassium est réalisée en faisant passer à température ambiante un courant d'azote chargé d'humidité à travers KSO_3SCN déposé sur une fritte; l'échantillon perd 35,5 mg par millimole de KSO_3SCN au lieu de 41 mg théorique pour la réaction (I) parce que le solide se recouvre d'une fine pellicule jaune, insoluble dans l'eau, résultant de la décomposition partielle du produit volatil; la phase volatile est recueillie dans la soude et elle ne contient que l'ion $(SCN)^-$ avec des traces de S^{6+}.

Le résidu solide ne contient plus de $(SCN)^-$ et son diffractogramme est superposable à celui de $KHSO_4$. L'analyse donne les résultats suivants (après élimination de l'insoluble) :

	Masse.	S $\times 10^3$.	K $\times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$ trouvé.	$H^+ \times 10^3$ calculé.	Bilan pondéral (g).
Théorique.....	1,000	7,35	7,35	–	7,35	–
Trouvé........	1,000	7,24	7,30	7,13	7,24	0,985

L'hydrolyse se fait donc suivant la réaction



(I) $$KSO_3SCN + H_2O \rightarrow KHSO_4 + HSCN.$$

L'hydrolyse ménagée du sel d'ammonium aboutit à la formation de sulfate acide d'ammonium caractérisé par dosage et par son cliché de rayons X, mais là encore le résidu solide est recouvert d'une pellicule jaune orangée [*voir* aussi ([5])].

Par action de N_2O_4 et N_2O_5 sur le thiocyanosulfate de potassium dans un solvant non aqueux, on obtient, après lavage, un résidu solide blanc dont le spectre de diffraction X est superposable à celui du disulfate de potassium.

L'analyse du résidu obtenu par action de l'anhydride nitrique sur KSO_3SCN dans le nitrométhane donne, après lavage au tétrachlorure de carbone et séchage sous vide, les résultats suivants :

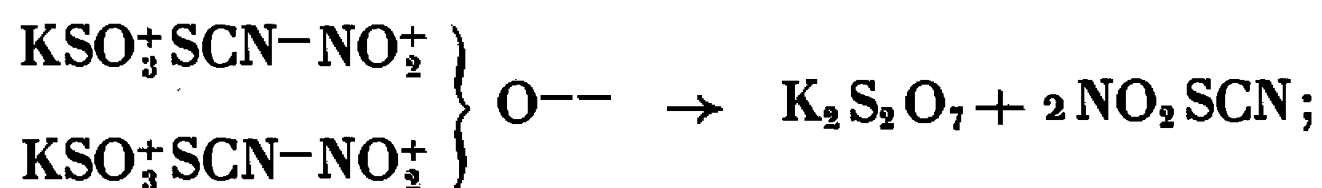
	Masse.	$S \times 10^3$.	$K \times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$ trouvé.	$H^+ \times 10^3$ calculé.	Bilan pondéral (g)
Théorique.....	1,000	7,87	7,87	–	7,87	1,000
Trouvé........	1,000	7,64	7,73	7,68	7,64	0,970

Il est probable que la réaction avec l'anhydride azotique se déroule suivant :



(II) $$2\,KSO_3SCN + N_2O_5 \rightarrow K_2S_2O_7 + 2\,NO_2SCN$$

comme NO_2SCN est un composé non encore isolé, on n'obtient que ses produits de décomposition impossibles à caractériser dans la solution; le mécanisme de la réaction serait



$$\left.\begin{matrix} KSO_3^{+}SCN\text{-}NO_2^{+} \\ KSO_3^{+}SCN\text{-}NO_2^{+} \end{matrix}\right\} O^{--} \rightarrow K_2S_2O_7 + 2\,NO_2SCN;$$

D'une façon analogue, l'action du sel d'ammonium sur l'anhydride nitrique conduit au disulfate d'ammonium.

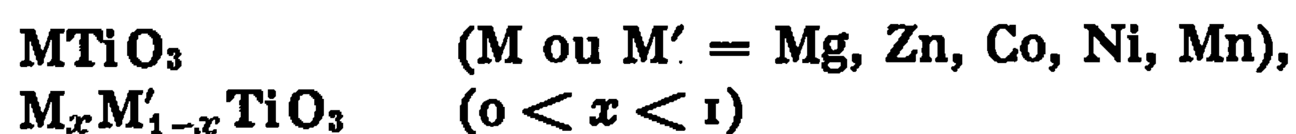
(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) R. K. Iler, U. S. n° 2.445.117, 1948.
(2) Muller, *Chem. Ber.*, 6, 1873, p. 227.
(3) Weinreich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820.
(4) S. Noël, M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 446.
(5) Schmidt et Talsky, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 719-722.
(6) C. Avinens, *Rev. Chim. min.*, 1, n° 2, 1964, p. 197.

(*Laboratoire de Chimie minérale C.* 8,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de métatitanates de quelques métaux bivalents et leurs solutions solides.* Note (*) de MM. **Youssef Saikali** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les métatitanates de structure ilménite et leurs solutions solides correspondant aux formules générales suivantes :



$MTiO_3$ (M ou M′ = Mg, Zn, Co, Ni, Mn),
$M_xM'_{1-x}TiO_3$ $(0 < x < 1)$

ont été préparés à des températures comprises entre 600 et 800°C par décomposition de complexes tartriques en atmosphère ordinaire.

Parmi les oxydes mixtes à base de titane, deux grandes catégories sont connues, il s'agit des métatitanates $MTiO_3$, de structure hexagonale type ilménite et des orthotitanates M_2TiO_4, de structure cubique type spinelle où M représente un métal bivalent.

Par ailleurs, la vaste gamme de ces oxydes mixtes et leur isomorphisme ont permis d'envisager l'existence des solutions solides du type $M_xM'_{1-x}TiO_3$ ou $M_xM'_{2-x}TiO_4$. Un certain nombre d'entre elles, a été déjà signalé [(7), (8)].

La méthode générale utilisée pour la préparation de ces titanates, consiste à faire réagir, à l'état solide, les deux oxydes TiO_2 et MO, entre eux, à des températures voisines de 1000°C pendant des temps prolongés (1). Ces conditions de travail, souvent laborieuses sont imposées par le caractère réfractaire des deux oxydes.

Des difficultés accrues caractérisent encore la formation de solutions solides de titanates par ce procédé.

Pour augmenter la réactivité de ces phases, Kroger (2), calcinait à 1000°C un coprécipité d'hydroxydes de titane et de magnésium ; toutefois, le résidu ainsi obtenu était constitué par un mélange des titanates Mg_2TiO_4 et $MgTiO_3$.

Quoique plus rarement pratiquée, la pyrolyse de complexes organiques a permis de préparer, à des températures ne dépassant pas 1000°C, un certain nombre de titanates alcalino-terreux $MTiO_3$ (M = Ca, Ba, Sr). Dans ce but, des oxalates $M[TiO(C_2O_4)_2]$ (3) ou des tartrates $M[TiO(C_4O_6)]$ (4) insolubles dans l'eau, ont été décomposés à l'air.

A notre connaissance, une telle méthode ne semble pas avoir été appliquée à l'obtention de titanates d'autres métaux bivalents. Il était donc intéressant d'essayer de préparer des métatitanates de métaux tel que magnésium, nickel, cobalt, manganèse, zinc et leurs solutions solides en décomposant des complexes oxaliques ou tartriques. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

L'évaporation d'une solution contenant un sel du métal bivalent, dissous dans une solution d'oxalate de titanyle et d'ammonium $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]$,

conduit à un mélange d'oxalate simple MC_2O_4 et d'oxalate complexe de titane. La pyrolyse d'un tel mélange fournit un résidu polyphasé constitué par du métatitanate souillé par des quantités notables d'orthotitanates et d'oxyde de titane non combiné.

Devant cet échec, nous nous sommes adressés, pour obtenir des métatitanates purs, aux complexes tartriques; nous décrivons d'abord notre mode opératoire en choisissant comme exemple la préparation du titanate de magnésium, $MgTiO_3$.

Des proportions équimoléculaires d'acide tartrique, d'oxyde hydraté de titane et de magnésie sont dissoutes dans l'eau au voisinage de l'ébullition. L'addition de cette solution à un grand volume d'alcool conduit à un précipité blanc renfermant des quantités équivalentes de magnésium et de titane. Portée à 600°C en atmosphère ordinaire, cette combinaison organique se décompose en donnant un résidu dont l'organisation cristalline n'est pas encore suffisante pour provoquer des phénomènes de diffraction par les rayons X mais dont la composition déterminée par analyse chimique correspond déjà à celle du métatitanate $MgTiO_3$. C'est seulement sous l'effet de recuits réalisés dans des conditions appropriées (temps, température) que la taille des cristallites augmente progressivement fournissant ainsi des diagrammes X comportant un seul système de raies attribuables à la phase ilménite du métatitanate de magnésium.

En l'absence de preuves directes, nous pouvons admettre que notre composé de départ, le tartrate de magnésium et de titane obtenu par précipitation dans l'alcool est un complexe mixte et non un mélange de sels organiques. En effet, comme nous avons pu le vérifier, un mélange de tartrate de magnésium et de tartrate de titanyle, obtenu par broyage, se décompose à 600°C, en magnésie et oxyde de titane; la réaction complète entre ces deux oxydes n'intervient qu'à des températures supérieures à 1000°C. De plus dans le résidu de pyrolyse à 600°C du produit résultant d'une précipitation dans l'alcool, le magnésium est déjà lié au titane et à l'oxygène dans le réseau encore mal organisé d'un oxyde mixte, puisqu'il n'est plus extractible par une solution de chlorure d'ammonium. Par contre la totalité du magnésium se dissout dans une telle solution lorsque nous avons affaire à un mélange des oxydes MgO et TiO_2.

La méthode a pu être étendue à la préparation d'autres métatitanates. L'oxyde $NiTiO_3$, par exemple, a été obtenu dès 600°C dans un état de grande finesse cristalline, comme le prouve l'analyse radiocristallographique. Tout recuit à des températures égales ou supérieures contribue simplement à l'augmentation de la taille des cristallites. Par contre les produits de pyrolyse à 600°C renfermant, à côté du titane, du cobalt ou du manganèse contiennent un excès d'oxygène par rapport à la composition $MTiO_3$; de plus, par chauffage de ces résidus à 650°C, il apparaît sur les spectres de diffraction X des raies attribuables aux oxydes Co_3O_4 ou Mn_2O_3. Pour obtenir les phases pures $CoTiO_3$ et $MnTiO_3$, il est nécessaire de porter

rapidement à 800°C, dans le premier cas et à 900°C dans le deuxième cas, le résidu de pyrolyse du sel organique effectuée à 600°C.

Quant au résidu de calcination de produit renfermant du zinc et du titane, il est toujours constitué par un mélange d'une phase ilménite avec des proportions faibles d'une phase spinelle. Par ailleurs, pour des recuits effectués au voisinage de 1000°C, la phase spinelle devient prépondérante et de l'oxyde TiO_2 apparaît. De ces résultats encore fragmentaires il ressort que le réseau rhomboédrique du titanate $ZnTiO_3$ accuse une stabilité médiocre puisque dès 600°C la réaction



$$2ZnTiO_3 \rightarrow Zn_2TiO_4 + TiO_2$$

semble se produire et qu'elle devient d'autant plus importante que la température de calcination est plus élevée [(5), (6)].

Nous avons pu enfin préparer des solutions solides de métatitanates $M_xM'_{1-x}TiO_3$ en pyrolysant des complexes organiques, provenant de la précipitation dans l'alcool d'une solution renfermant des proportions convenables des ions métalliques et d'acide tartrique.

Par exemple, les solutions solides $Mg_xZn_{1-x}TiO_3$ se forment dès 600°C dans un état de grande finesse cristalline comme en témoigne la largeur des raies de diffraction X. Tout chauffage à plus haute température contribue seulement à l'amélioration de l'organisation du réseau. Il importe de souligner à cette occasion que la substitution de 10 % d'atomes de zinc par du magnésium permet de stabiliser la phase rhomboédrique du titanate $ZnTiO_3$ entre 600 et 1000°C.

De la même manière, le remplacement du cobalt par un peu de magnésium permet d'obtenir dès 600°C un produit fournissant un seul système de raies de diffraction attribuables à une solution solide $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ cristallisant dans un réseau analogue à celui de l'ilménite. Ainsi le cobalt se trouve-t-il stabilisé vis-à-vis de son oxydation en oxyde Co_3O_4 par la présence de magnésium.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) W. Jander et K. Bunde, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 418.
(2) F. A. Kroger et J. Broos, Brevet américain n° 2.491.865, 1946.
(3) W. Stanley Clabaugh, E. M. Swiggard et R. Gilchrist, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 56, 1956, p. 289.
(4) National Lead Company, Brevet anglais n° 853.784, 1959.
(5) S. Sandford, Cole et W. K. Nelson, *J. Phys. Chem.*, 42, 1937, p. 245.
(6) M. C. Chaussy, H. Vincent et J. C. Joubert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 198.
(7) O. Schmitz-Dumont et H. Kasper, *Monatsh. Chem.*, 95, 1964, p. 1433.
(8) O. Schmitz-Dumont et D. Grimm, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 922.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon,*
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la production de quelques alcools tertiaires, obtenus par réduction électrochimique, suivie d'une réaction de couplage, d'un mélange d'acétone et de composés oléfiniques.* Note (*) de MM. **Michel Nicolas** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de réactions de couplage par réduction électrochimique d'un mélange d'acétone et de composés éthyléniques, ajouté à une solution aqueuse d'acide *p*-toluène sulfonique, conduisant à la production d'alcools tertiaires.

Dans des travaux récemment publiés ([1]), des auteurs ont montré qu'on pouvait obtenir, par réduction électrochimique d'un mélange d'acrylonitrile et d'acétone, en milieu aqueux acide, des composés de réduction simple, tel que l'isopropanol, ou de duplication, tel que le pinacol, mais également des quantités appréciables d'hydroxy-4 méthyl-4 valéronitrile. La provenance de ce nitrile-alcool peut être expliquée comme le résultat d'une réaction de réduction duplicative mixte.

En général, les réductions de composés éthyléniques, substitués sur la double liaison par des groupements électrophiles, ont lieu à des potentiels déterminés, qui dépendent de le nature des substituants, de la composition du milieu, en particulier du pH, et du métal de la cathode. C'est également le cas des composés carbonylés en particulier des cétones ([2]). Dans certaines conditions, deux composés réductibles présentant des potentiels de réduction suffisamment différents, on peut donc conduire la réaction électrochimique de manière à ne réduire que le composé le plus réductible; c'est ainsi qu'on a effectué des réactions de couplage, soit entre cétone de natures différentes ([3]), soit entre oléfines comportant sur la double liaison un substituant électrophile ([4]), soit entre une cétone, et une oléfine de ce dernier type, comme on l'a indiqué précédemment ([1]).

Dans ce travail, nous avons plus particulièrement étudié la réduction de l'acétone, en présence de composés éthyléniques, ne comportant pas de substituant électrophile.

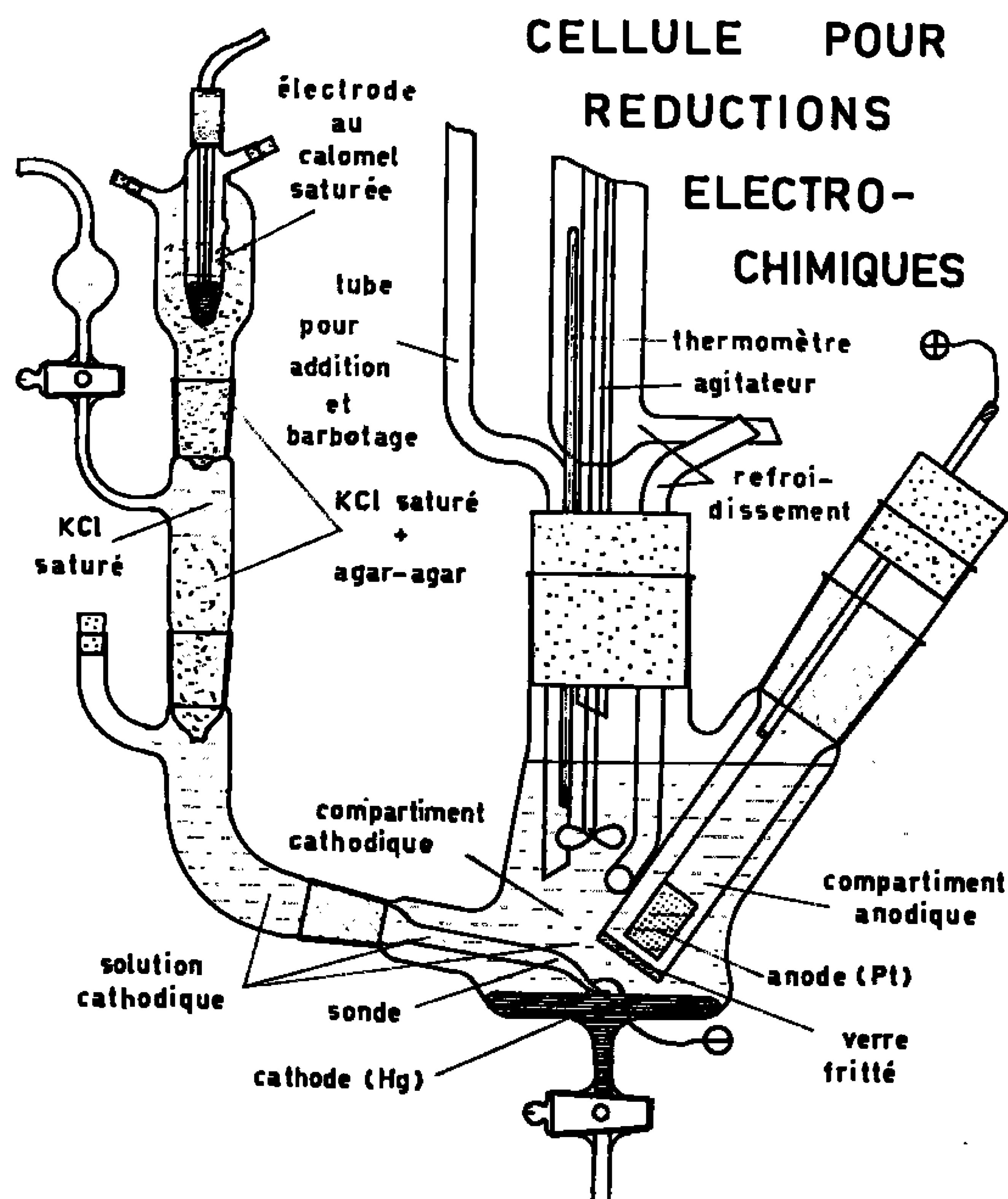
L'électrolyse avait lieu dans une cellule composée de deux compartiments (cathodique et anodique), séparés par une plaque de verre fritté, et schématisée par la figure.

Le catholyte était constitué d'un mélange d'acétone et d'oléfine, ajouté à une solution aqueuse d'acide *p*-toluène sulfonique (33 à 43 % en poids); cet acide, par ses propriétés hydrotropiques, assure la solvatation des dérivés oléfiniques, l'eau permettant sa dissociation, et, par là, la conductivité de la solution (tableau I). La cathode était en mercure, ce qui

permettait d'éviter le dégagement d'hydrogène, grâce à la valeur de sa surtension sur ce métal.

L'anode était constituée d'une toile de platine carrée, de 25 mm de côté; l'anolyte était une solution aqueuse d'acide *p*-toluène sulfonique à 60 g/l.

Le courant continu utilisé avait une tension réglable au moyen d'un rhéostat, et pouvait varier de 0 à 110 V; l'intensité était voisine de 1 A.



La quantité de courant consommée au cours de l'électrolyse était mesurée avec exactitude grâce à un coulomètre à lame de cuivre.

Le potentiel de la cathode était mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée au moyen d'un voltmètre électronique. Sa valeur, dans tous les cas, était de l'ordre de —1,40 V, ce qui correspondait au potentiel de réduction de l'acétone, pour un électrolyte dont la composition a été indiquée précédemment ([5]).

La durée de l'électrolyse variait de 6 à 8 h.

Pendant toute l'expérience, on n'observait pas de dégagement gazeux appréciable à la cathode; par contre, on remarquait très souvent la production d'un dépôt de mercure métallique dans le compartiment cathodique.

TABLEAU I.

Électrolyses types.

Concentrations des solutions et conditions particulières.

Oléfines.	Volume de la solution (ml).	Concentrations de la solution (moles/l). Oléfines.	Acétone.	Eau.	Acide.	Quantité de courant consommée (F).	Température moyenne d'électrolyse (°C).
Styrène	255	1,20	9,55	5,45	0,342	0,175	30
α-méthyl-styrène	340	1,15	9,95	5,55	0,342	0,188	30
Indène	350	1,20	9,65	6,35	0,332	0,192	30 à 40
Cyclohexène	340	1,30	9,95	5,70	0,342	0,225	25
Heptène-1	245	0,50	9,95	4,50	0,342	0,138	15
Butadiène-1.3	260	1,40 (*)	10,40	4,30	0,336	0,188	10

(*) La concentration est approximative, en raison de la volatilité du butadiène.

L'électrolyse terminée, la solution était neutralisée par du carbonate de sodium; l'acétone en excès, l'isopropanol formé, étaient éliminés par évaporation sous pression réduite. Le résidu était extrait par un solvant approprié (éther ou chlorure de méthylène), puis soumis soit à une distillation soignée, soit à une cristallisation fractionnée, après élimination du solvant.

On a pu mettre en évidence la formation d'alcools tertiaires et même parfois de diols, qui ont été identifiés par leur spectre infrarouge, l'analyse élémentaire, le point de fusion des composés caractéristiques, et, pour certains composés, par leur spectre de résonance magnétique nucléaire (à 60 et 100 Mc).

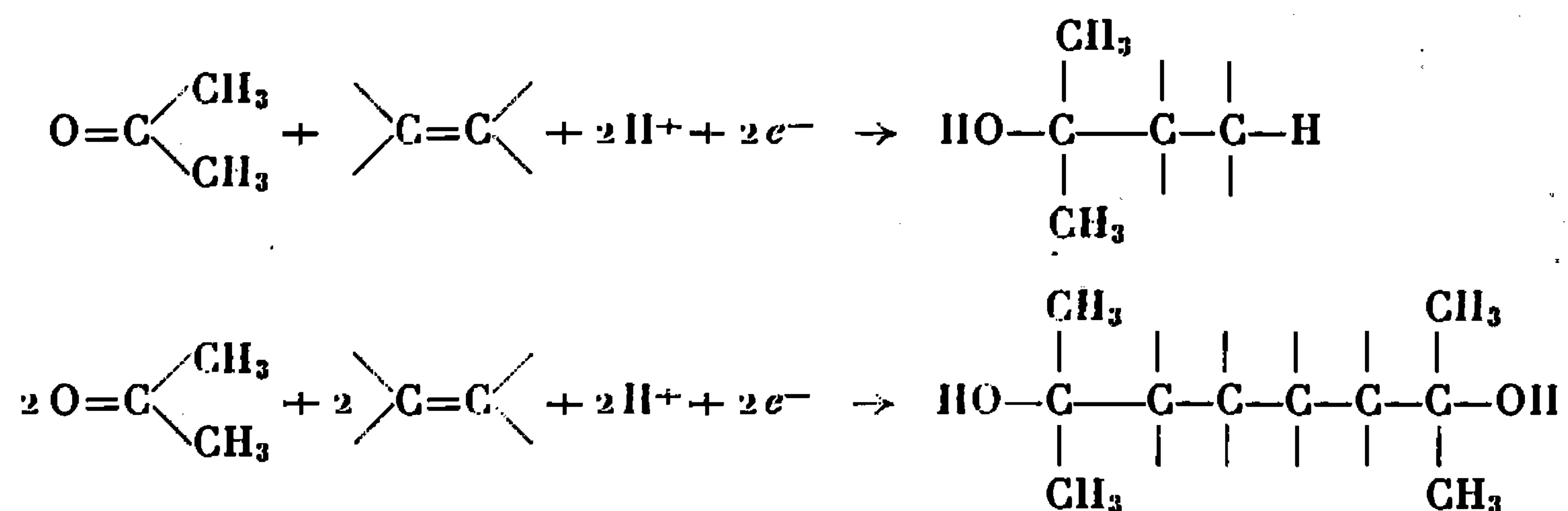
Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Oléfines.	Produits obtenus.	Constantes physiques observées.	Rdt (%) (*).
Styrène	Méthyl-2 phényl-4 butanol-2	É $70/_{0,5}$	25
	Méso diméthyl-2.7 diphényl-4.5 octanediol-2.7	F 125	0,5 à 1
	(*d*, *l*) diméthyl-2.7 diphényl-4.5 octanediol-2.7	F 166	5 à 7
	Polymères		
α-méthyl-styrène	Méthyl-2 phényl-4 pentanol-2	É $75/_{1}$	24 (**)
	Polymères		
Indène	Diméthyl indanyl-1 carbinol	É $140/_{14}$	3 (**)
Cyclohexène	Diméthyl cyclohexyl carbinol	É $43\text{-}45/_{1}$	14 (**)
Heptène-1	Méthyl-2 nonanol-2	É $70/_{1}$	4 (**)
Butadiène-1.3	Méthyl-2 hexène-5 ol-2	É $55/_{14}$	25

(*) Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de courant consommée.
(**) Ces rendements sont maximaux, car les produits étaient contaminés par des impuretés cétoniques, et, plus souvent, oléfiniques.

L'examen de ces résultats indique, qu'en plus de la réaction de réduction, il y a eu une réaction de couplage. Ceci peut s'expliquer si l'on admet le processus réactionnel schématisé de la manière suivante :



(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) K. Sugino et T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 1241.
(2) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2545.
(3) M. J. Allen, J. A. Siragusa et W. Pierson, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1045.
(4) M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3847 et publications précédentes.
(5) T. Sekine, A. Yamura et K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 439.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoolyse acide de l'hydroxy-3 butanolide.* Note (*) de M. **Pierre Calinaud** et Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Georges Champetier.

L'éthanolyse, réalisée en milieu fortement chlorhydrique, de l'hydroxy-3 butanolide, fournit essentiellement le chloro-4 hydroxy-3 butanoate d'éthyle normalement attendu. D'autres produits se forment par réactions secondaires du butène-2 olide résultant de la déshydratation de la lactone hydroxylée.

Le passage lent d'un courant d'halogénure d'hydrogène sec dans une solution alcoolique, refroidie à 0°, de γ-butyrolactone est un mode connu de préparation (1) de l'ester halogéné correspondant. En 1937, Glattfeld et Stack signalent l'obtention, par ce procédé, avec un rendement de 43 %, du chloro-4 hydroxy-3 butanoate d'éthyle, à partir de l'hydroxy-3 butanolide (2). Reprenant cette étude, l'utilisation des techniques de distillation avec colonne à bande tournante, et de séparation par chromatographie en phase vapeur, nous a permis de mettre en évidence la complexité du mélange issu d'un tel traitement :

A. Le chloro-4 hydroxy-3 butanoate d'éthyle est le produit principal de la transformation (58 %). Ses constantes sont en accord avec celles déjà publiées [(3), (4)] :

$\acute{E}_5$ 88-88°,5; n_D^{22} 1,455; d_4^{22} 1,194;

R. M. théor. pour $C_6H_{11}ClO_3$: 37,96; mes. : 38,50;

P. M. théor. pour $C_6H_{11}ClO_3$: 166,5; mes. : 165,5 (saponification).

Analyse : $C_6H_{11}ClO_3$, calculé %, C 43,24; H 6,60; Cl 21,32; trouvé %, C 43,03; H 6,45; Cl 21,30.

L'absence de tout isomère est prouvée par chromatographic en phase gazeuse.

Spectre de R. M. N. (CCl_4) : $1{,}27.10^{-6}$ (triplet) : groupement $-CH_3$; $2{,}56.10^{-6}$ (triplet) : groupement $-CH_2-COOEt$; $3{,}55.10^{-6}$ (triplet) : CH_2Cl; $4{,}17.10^{-6}$ (multiplet) : $-\underset{|}{C}H-$; $-CH_2-$ du groupement éthyle; $-OH$.

B. A côté de 8 % de butène-2 olide, identifié par ses constantes (5) et ses spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (6), apparaissent les produits de transformation de ce dernier :

— l'oxo-4 butanoate d'éthyle;

— l'éthoxy-4 butanolide

ainsi qu'un faible pourcentage (3 %) de diéthyl succinate, toutes substances dont la formation a été signalée par Michet (7), lors de l'éthanolyse du butène-2 olide, avec courant de chlorure d'hydrogène.

De plus, la présence d'une notable quantité d'hydroxy-3 butanolide apparemment non transformée (18 % de celle mise en œuvre) et d'un peu d'époxy-3.4 butanoate d'éthyle suggère la formation de dihydroxy-3.4

butanoate. Nous n'avons malheureusement pu isoler ce dernier, ni par distillation, ni par chromatographie phase vapeur préparative, probablement en raison de sa fragilité thermique. L'absence de tout ester crotonique, soit γ-hydroxylé, soit γ-chloré, nous autorise à penser que la déshydratation de cet ester-diol est moins rapide, en notre milieu fortement acide, que sa cyclisation.

D'autre part, la fonction alcool secondaire de notre lactone ne se prête pas à réaction d'estérification : ni chloro-3 butanolide, ni dichloro-3.4 butanoate d'éthyle ne sont présents dans notre mélange réactionnel. La mobilité de l'hydrogène en α de >C=O favorise la réaction de déshydratation, l'attaque acide de l'hydroxyle étant réalisée. Effectivement, le barbotage de chlorure d'hydrogène dans l'hydroxy-3 butanolide refroidi à 0° fournit principalement la lactone éthylénique. Des réactions d'élimination de ce type ont déjà été signalées, sous l'action de gaz chlorhydrique : à froid, le cyclohexanediol-1.3 fournit surtout du cyclohexène-3 ol [8].

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) J. Lavety et G. R. Proctor, *Organic Syntheses*, 45, 1965, p. 42.
(2) J. W. Glattfeld et J. Stack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 753.
(3) R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1938, p. 1552.
(4) R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1268.
(5) R. Rambaud, S. Ducher, A. Broche, M. Brini-Fritz et M. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 877.
(6) C. C. Price et J. M. Judge, *Organic Syntheses*, 45, 1965, p. 22.
(7) A. Michet, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Clermont-Ferrand, n° 82, 1967.
(8) L. Savidan et F. Chanon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 716.

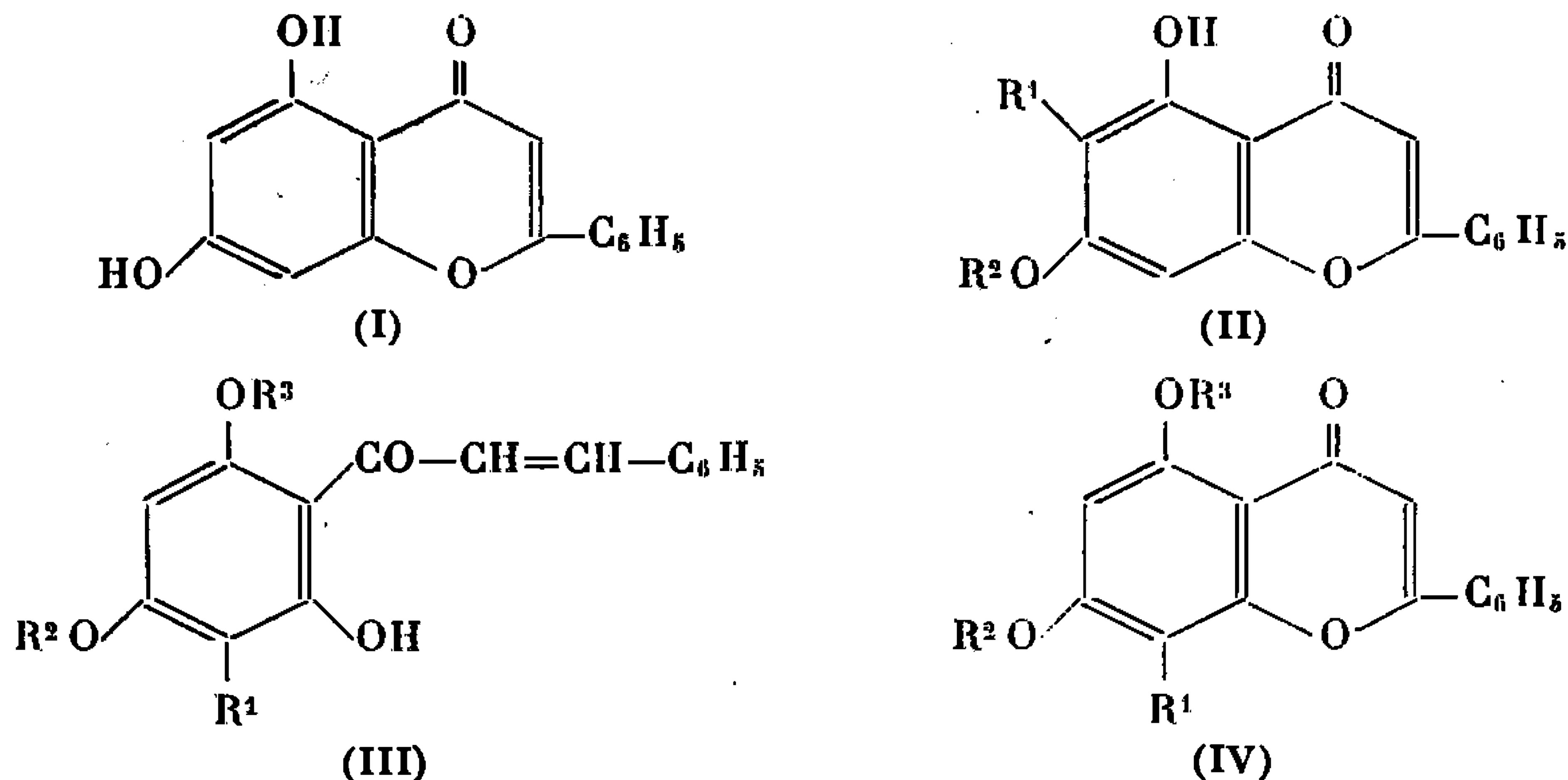
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique VI,*
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et isomérisation acide des C-benzyl-6 et C-benzyl-8 chrysines.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Jean-Philippe Pineau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les C-benzyl-6 et C-benzyl-8 chrysines ont été obtenues respectivement par benzylation nucléaire de la chrysine et par condensation de la C-benzyl di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone avec le benzaldéhyde, puis oxydation de la chalcone en flavone par SeO_2, suivies d'une débenzylation par hydrogénolyse. Elles ne s'isomérisent que très faiblement dans les conditions de la transposition de Wessely-Moser.

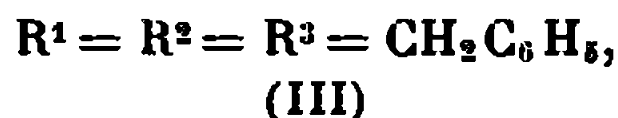
Chopin et Roux [1] avaient montré qu'en présence d'iodure de sodium, l'action du chlorure de benzyle sur la phloracétophénone dans l'acétone en présence de carbonate de potassium conduisait à une C-benzyl di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone dans laquelle la position du substituant nucléaire n'avait pu être définie en toute certitude.

En vue de préciser cette position, nous avons entrepris de transformer ce produit en une C-benzyl dibenzyloxy-5.7 flavone, dont l'hydrogénolyse devait conduire à la C-benzylchrysine correspondante, et de comparer cette dernière avec la C-benzyl-6 chrysine que nous pouvions espérer obtenir par benzylation nucléaire de la chrysine (I) elle-même, sachant que la C-méthylation de cette flavone s'effectue en position 6 [[2], [3]].



Effectivement, l'action du chlorure de benzyle sur la chrysine dans le méthanol en présence de méthylate et d'iodure de sodium nous a conduits à la *C-benzyl-6 O-benzyl-7 chrysine* (II, $R^1 = R^2 = CH_2C_6H_5$), $C_{29}H_{22}O_4$, F 201-202°; λ_{max} 251, 275 et 317 mμ (EtOH), 291 et 335 mμ ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}. L'hydrogénolyse de ce produit dans l'acide acétique en présence de charbon palladié donne la *C-benzyl-6 chrysine* (II, $R^2 = H$, $R^1 = CH_2C_6H_5$), $C_{22}H_{16}O_4$, F 283-285°; λ_{max} 251, 275 et 322 mμ (EtOH); 286 et 333 mμ ($AlCl_3$), 275 et 322 mμ (AcONa); $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}, dont l'acétylation pyridinique fournit un *diacétate*, $C_{26}H_{20}O_6$, F 182°; λ_{max} 260 et 298 mμ (EtOH); $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}.

D'autre part, la condensation alcaline de la C-benzyl di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone, préparée suivant ([1]), avec le benzaldéhyde nous a fourni la *C-benzyl-3′ hydroxy-2′ dibenzyloxy-4′.6′ chalcone*



$R^1 = R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$,
(III)

$C_{36}H_{30}O_4$, F 158°; λ_{max} 235 et 348 mμ (EtOH); $\nu_{C=O}$ 1610 cm^{-1} dont la structure est établie par oxydation au bioxyde de sélénium dans l'alcool amylique suivant ([4]) en *C-benzyl-8 di-O-benzyl-5.7 chrysine* (IV, $R^1 = R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$), $C_{36}H_{28}O_4$, F 191°; λ_{max} 271 et 318 mμ (EtOH) non déplacés par $AlCl_3$; $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}. Par hydrogénolyse partielle de ce produit dans le méthanol en présence de charbon palladié, nous avons en effet obtenu la *C-benzyl-8 O-benzyl-7 chrysine* (IV, $R^3 = H$, $R^1 = R^2 = CH_2C_6H_5$), $C_{29}H_{22}O_4$, F 183°; λ_{max} 275, 312 et 343 mμ (EtOH), 290, 329 et 406 mμ ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}$ 1655 cm^{-1} nettement différente du produit de benzylation nucléaire de la chrysine. L'hydrogénolyse totale conduit à la *C-benzyl-8 chrysine* (IV, $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = CH_2C_6H_5$), $C_{22}H_{16}O_4$, F 259-260°; λ_{max} 276 et 318 mμ (EtOH), 290 et 330 mμ ($AlCl_3$), 277 et 318 mμ (AcONa); $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}, dont l'acétylation pyridinique donne un *diacétate*, $C_{26}H_{20}O_6$, F 174°; λ_{max} 259 et 297 mμ (EtOH); $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}.

Les structures attribuées aux deux C-benzylchrysines ainsi obtenues sont confirmées par les spectres de R. M. N. de leurs triméthylsilyléthers préparés suivant ([5]). A 60 Mc dans $CDCl_3$, les déplacements chimiques (en p. p. m.) par rapport au tétraméthylsilane sont pour la C-benzyl-8 chrysine : 6,37 (H-6) et 6,65 (H-3); pour la C-benzyl-6 chrysine : 6,68 (H-3) et 6,72 (H-8); pour la chrysine : 5,93 (H-6), 6,08 (H-8) et 6,27 (H-3).

Ces résultats nous permettent de conclure que la structure du produit de benzylation nucléaire de la phloracétophénone est celle de la C-benzyl-3 di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone, conformément à l'hypothèse précédemment émise ([1]).

Les deux C-benzylchrysines isomères présentent sur couche mince de « Kieselgel G », avec le solvant benzène-acétate d'éthyle (4 : 1), des R_f suffisamment distincts (0,62 pour la 8, 0, 76 pour la 6) pour permettre une bonne séparation. Nous en avons profité pour étudier leurs possibilités d'isomérisation acide par transposition de Wessely-Moser.

Les deux flavones présentent une grande résistance à l'ouverture de l'hétérocycle, car un chauffage de 2 h au reflux dans le mélange HBr 40 %-$(CH_3CO)_2O$ (1 : 2) *de l'une ou de l'autre flavone* donne moins de 10 % d'isomérisation. Après 15 h de reflux dans HCl-CH_3COOH (1 : 2), le taux d'isomérisation est encore plus faible et l'introduction en 4′ ou 3′.4′ de groupements méthoxy n'apporte aucune amélioration. Nous avons en effet synthétisé à partir de la tribenzyl-3.4.6 phloracétophénone et des aldéhydes anisique et vératrique la C-benzyl-8 méthoxy-4′ dihydroxy-5.7

flavone, $C_{23}H_{18}O_5$, F 271° et la C-benzyl-8 diméthoxy-3'.4' dihydroxy-5.7 flavone, $C_{24}H_{20}O_6$, F 256°, de la même façon que la C-benzyl-8 chrysine. Ces flavones ne subissent aucune isomérisation dans le mélange HCl-CH_3COOH (1 : 2). Nous n'avons pas utilisé HBr en raison des risques de déméthylation.

Les C-benzyl dihydroxy-5.7 flavones se révèlent donc beaucoup plus résistantes à la transposition de Wessely-Moser que les C-méthylflavones correspondantes.

La même résistance, mais cette fois à l'isomérisation alcaline [6], s'est retrouvée chez la C-benzyl-8 dihydroxy-5.7 flavanone, $C_{22}H_{18}O_4$, F 157°, et ses dérivés méthoxy-4', $C_{23}H_{20}O_5$, F 150°, et diméthoxy-3'.4', $C_{24}H_{22}O_6$ F 243°, obtenus par cyclisation des tribenzylchalcones correspondantes du type (III) et débenzylation par hydrogénolyse.

Ces composés feront l'objet d'une publication ultérieure détaillée.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

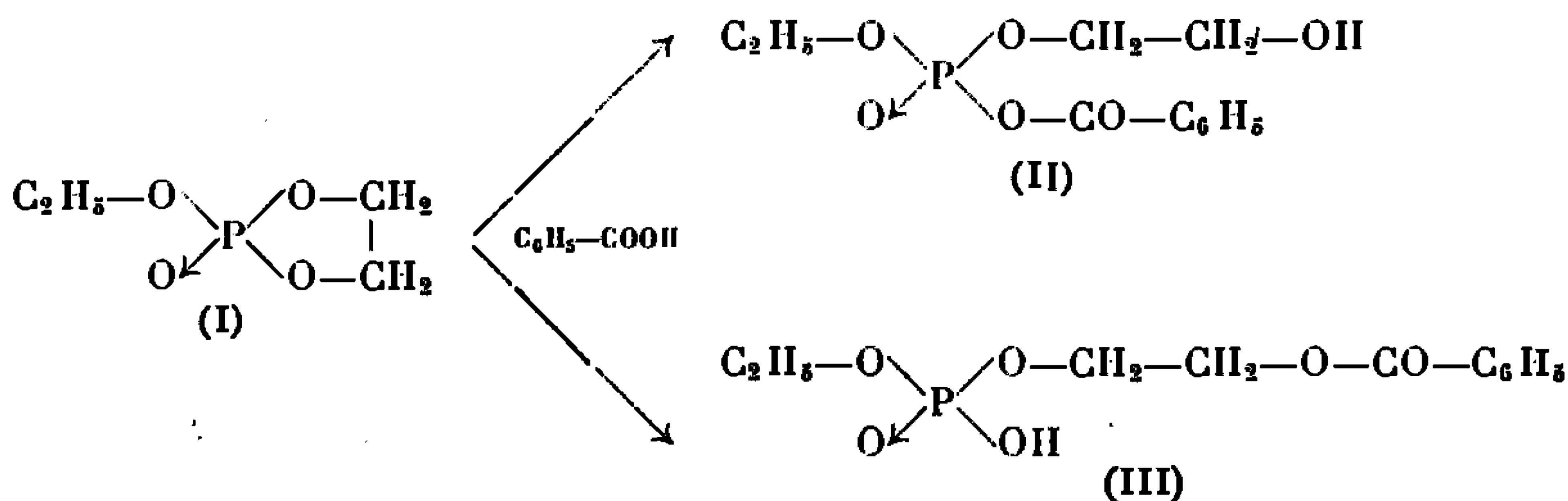
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 176.
(2) S. Mukerjee et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 38 A, 1953, p. 207.
(3) J. Chopin et M. Justin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3307.
(4) H. S. Mahal, H. S. Rai et K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 866.
(5) T. J. Mabry, J. Kagan et H. Rosler, *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 177.
(6) J. Chopin et G. Grenier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2300.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide benzoïque sur l'éthylphosphate cyclique d'éthylène.* Note (*) de Mme **Monique Revel**, MM. **Aurelio Munoz** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

L'action de l'acide benzoïque sur l'éthylphosphate cyclique d'éthylène conduit à un polyester phosphorique de masse moléculaire moyenne voisine de 1000. La structure de ce polyester a été précisée par étude spectrographique d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Au cours de nos études sur les propriétés chimiques de quelques esters phosphoriques cycliques [(1), (2), (3)], nous avons été amenés à étudier l'action de l'acide benzoïque sur l'éthylphosphate cyclique d'éthylène (I). Nous nous attendions à ce que cette réaction conduise, soit à l'anhydride mixte (II), soit à l'ester phosphorique (III).

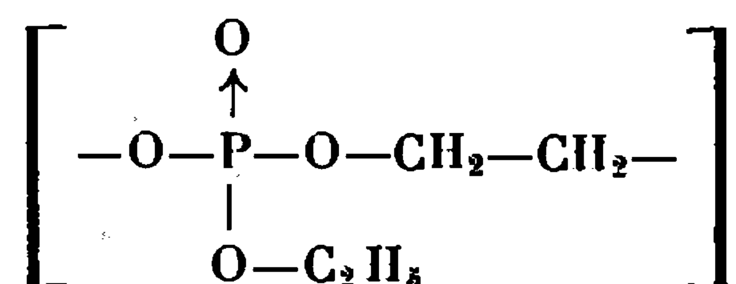


Nous mélangeons 7,6 g d'éthylphosphate cyclique d'éthylène (I) (1/20 de mole) et 6,1 g d'acide benzoïque (1/20 de mole) dans environ 40 cm^3 de benzène parfaitement anhydre. Nous abandonnons le mélange réactionnel pendant 8 jours. La solution benzénique est alors concentrée puis nous ajoutons de l'éther anhydre goutte à goutte jusqu'à apparition d'un trouble. Nous laissons reposer puis décantons. L'huile insoluble ainsi obtenue est lavée à l'éther puis séchée sous vide.

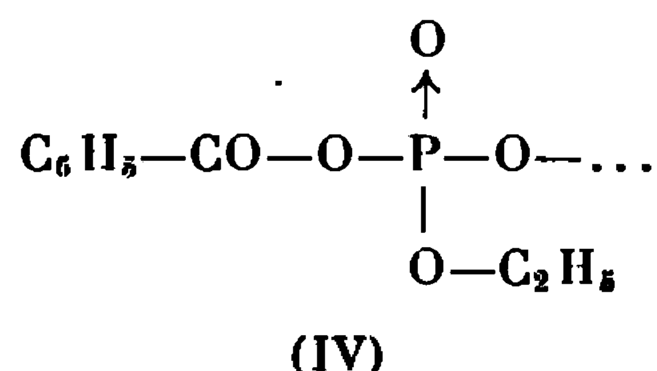
Une analyse chromatographique bidimensionnelle (4) ne permet pas de conclure qu'il s'agit d'un composé pur car il semble qu'il y ait décomposition sous l'influence des solvants utilisés; une étude par résonance magnétique nucléaire de ^{31}P de cette huile en solution méthanolique fait apparaître un signal unique à +1,4 millionième (référence : PO_4H_3). Ceci exclut la présence encore possible d'éthylphosphate cyclique d'éthylène (I) dont le déplacement chimique dans les mêmes conditions est de —17,5 millionièmes.

Analyse : $C_{31}H_{60}O_{26}P_6$, calculé %, C 35,97; H 5,80; P 17,98; trouvé %, C 35,31; H 5,67; P 17,84.

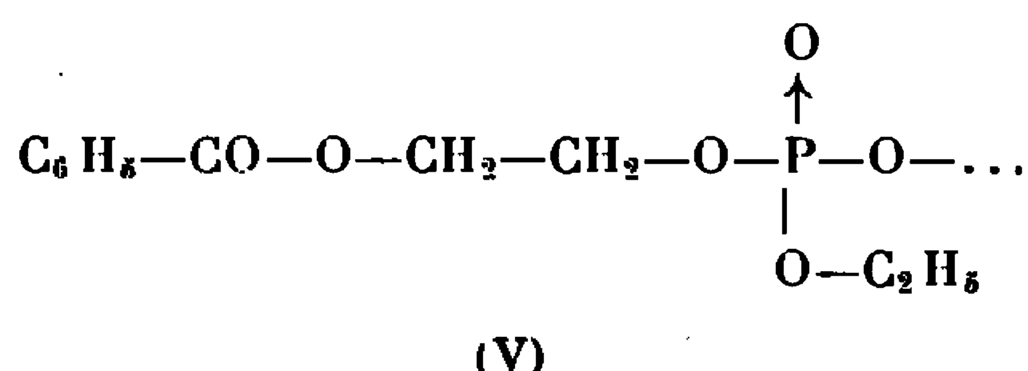
Il semble donc que l'acide benzoïque ait initié une polymérisation possédant un motif moyen :



Cette hypothèse suppose l'existence d'un radical benzoyle en bout de chaîne, soit sous forme d'un anhydride mixte (IV), soit sous forme d'un ester benzoïque (V).



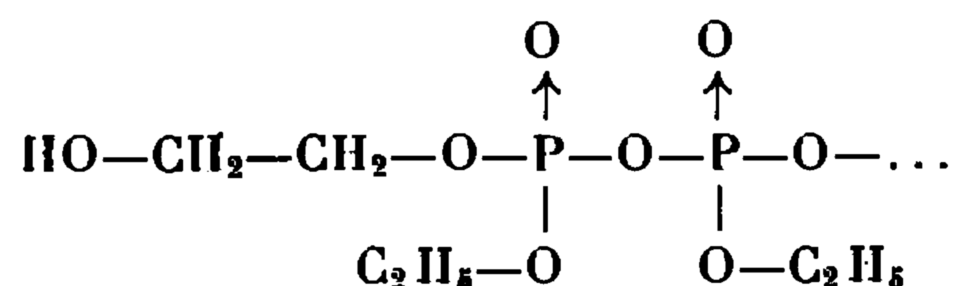
(IV)



(V)

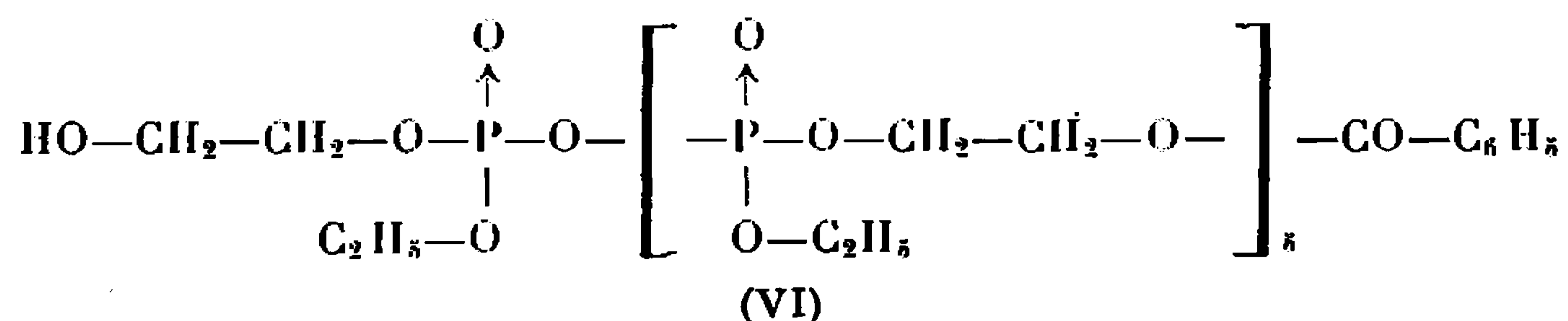
En fait, on ne peut retenir que la deuxième possibilité. En effet, une étude spectrographique infrarouge a mis en évidence une bande unique correspondant à la vibration de valence du groupement $>C=O$ à 1715 cm^{-1} : cette fréquence est approximativement située dans le domaine des fréquences correspondant à la vibration de valence du groupement $>C=O$ ester benzoïque, 1730-1717 cm^{-1} [5]. Dans le cas de la structure (IV), le groupement $>C=O$ serait responsable de deux bandes d'absorption situées respectivement vers 1785 et 1724 cm^{-1} [6].

On pourrait envisager alors que l'autre groupement terminal soit une fonction acide phosphorique P—OH. Mais ceci serait en contradiction avec les résultats d'un dosage potentiométrique conduisant à un pourcentage en poids des groupements OH acides (3,28 %) double de celui que nous aurions pu escompter avec un groupement P—OH terminal (1,64 %). Ceci ne peut s'expliquer qu'en supposant une liaison pyrophosphorique P—O—P en bout de chaîne : le groupement terminal serait dans cette hypothèse :



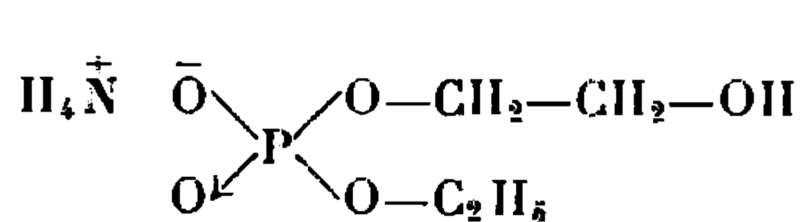
et une hydrolyse ferait apparaître deux fonctions acides phosphoriques identiques correspondant à un pourcentage en OH acides de 3,28 %.

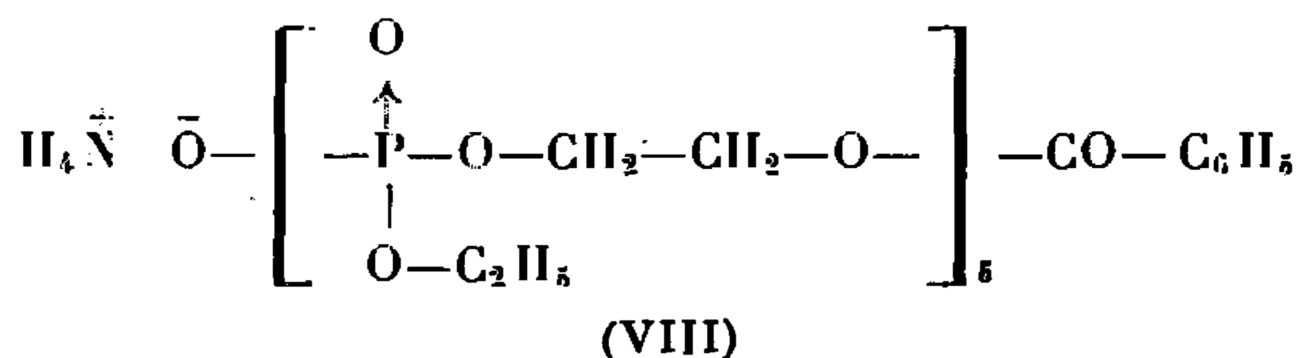
Compte tenu de ces résultats, le polyester phosphorique aurait alors pour formule statistique (VI),



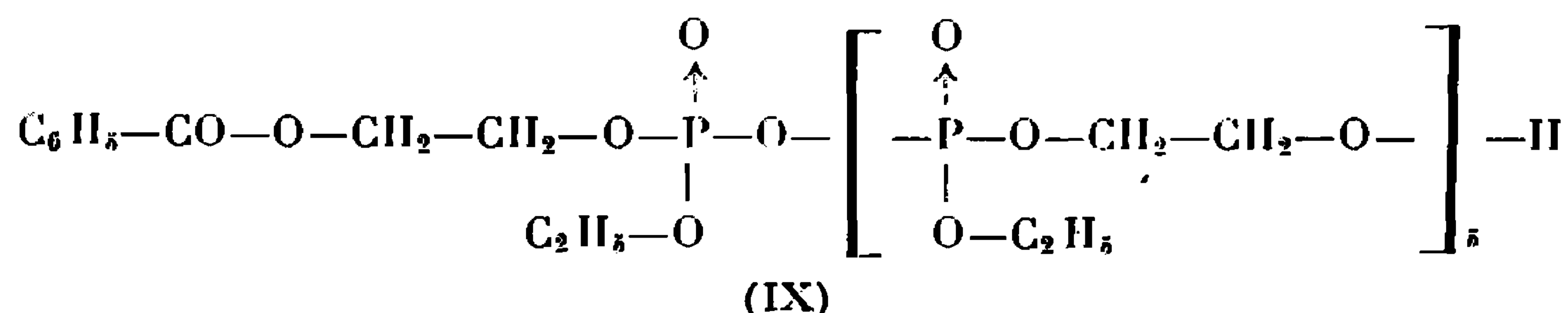
Cette formule est corroborée par une étude par résonance magnétique nucléaire du proton (référence : tétraméthylsilane; solvant : diméthyl-snlfoxyde deutérié) qui fait apparaître : un massif à —7,77 millionièmes dû au noyau phényle; un massif assez complexe à —4,2 dû aux groupements $—CH_2—$; un pic à —2,73 dû à un proton alcoolique; un triplet à —1,3 dû au groupements $—CH_3$. L'intégration montre que ces différents signaux correspondent respectivement à 5, 37 et 17 protons si l'on prend pour unité le proton alcoolique (calculé : 4, 36 et 18).

Nous avons repris l'huile par de l'eau et l'avons traitée par de l'ammoniac. Après avoir chassé l'excès d'ammoniac et l'eau, nous avons obtenu une nouvelle huile dans laquelle précipitent lentement des cristaux. Une analyse chromatographique bidimensionnelle de ce mélange fait apparaître deux taches : l'une a été identifiée avec celle donnée par le sel d'ammonium du phosphate monoéthylique et mono(hydroxy-2 éthylique) (VII). De plus, une étude par résonance magnétique de ^{31}P de ce mélange en solution aqueuse montre l'apparition de signaux, l'un à l'emplacement de l'acide orthophosphorique de référence, l'autre à +1,4 millionième : le premier est dû au phosphate (VII), le deuxième à un polyester sensiblement de même nature que (VI). On peut donc affirmer qu'il y a eu coupure au niveau du pont pyrophosphorique en phosphate (VII) et en polyester (VIII).



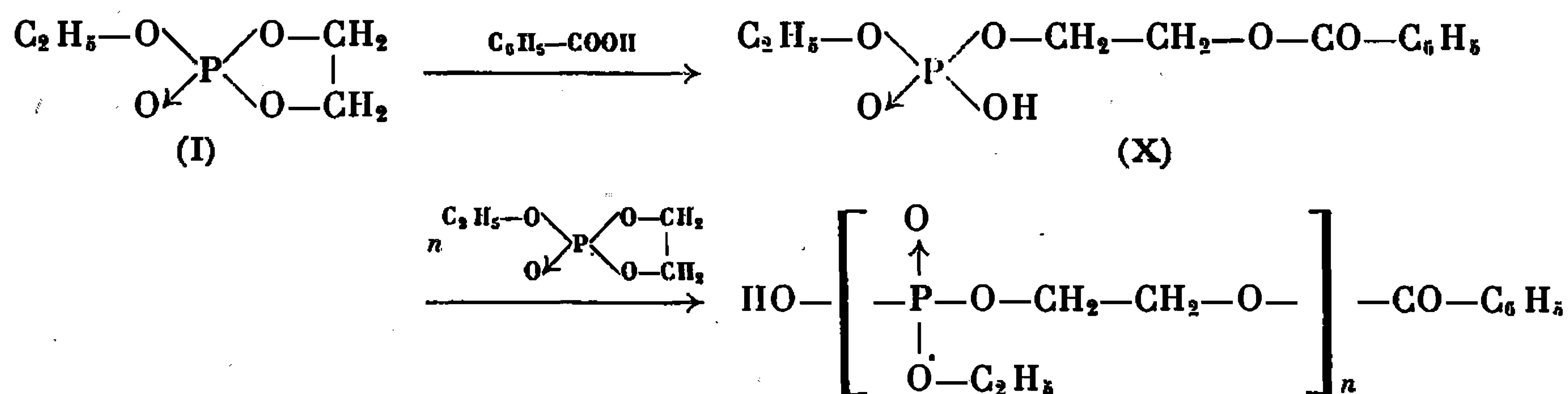


L'existence du phosphate (VII) dans ce mélange permet d'éliminer la formule (IX) qui aurait été en accord avec tous les autres résultats.



Le mécanisme de cette polymérisation serait le suivant. Dans un premier stade, il y a addition électrophile d'une molécule d'acide benzoïque au niveau d'une liaison C—O du cycle de l'ester phosphorique (I). L'ester (X)

obtenu réagit suivant un processus analogue sur une autre molécule de l'ester (I) et ainsi de suite jusqu'à formation d'un polyester.



La polymérisation s'arrête par une attaque du groupement P—OH sur une liaison P—O du cycle de l'ester (I), attaque qui donne naissance à une liaison pyrophosphorique.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) J. Navech, M. Revel, J. P. Vives et A. Munoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 224.
(2) J. P. Vives, A. Munoz, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2544.
(3) A. Munoz, J. Navech, J. P. Vives et J. P. Majoral, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) A. Munoz, J. Navech et J. P. Vives, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2350.
(5) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co. Ltd., London, 1954, p. 153.
(6) M. Revel (non publié).

(*C. N. R. S., Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences,* 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

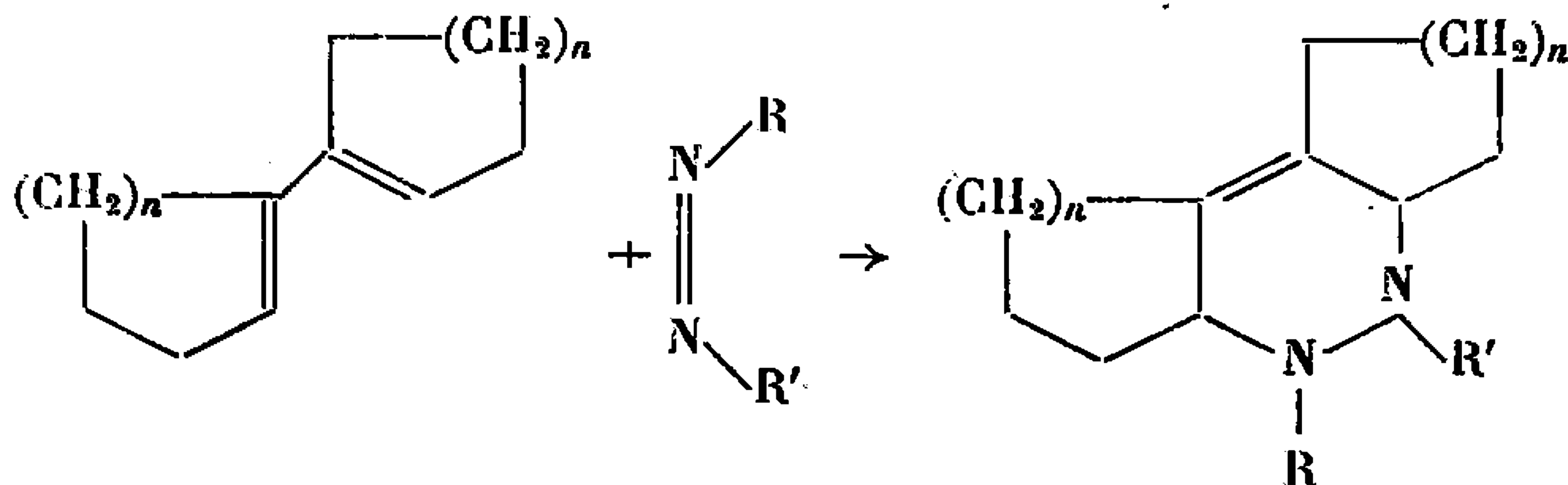
CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétrahydropyridazines hexasubstituées.* Note (*) de M. **Yves Pietrasanta** et Mlle **Dominique Piffaretti**, transmise par M. Max Mousseron.

Les tétrahydropyridazines hexasubstituées du type diazaphénanthrène sont obtenues par condensation diénique. L'étude de la stabilité de la liaison N—CO_2R, des principaux carbamates de cette série, est également réalisée.

La réaction de Diels-Alder entre le bicyclopentényle-1.1′ et l'azodicarboxylate d'éthyle, effectuée sous la pression atmosphérique à 55° pendant 2 h, conduit avec un rendement de 90 % au carbamate connu (I *a*) [*cf.* (1)]; $É_{0,5}$ 155-160°; F 54°; λ_{max}^{alc} 204,5 mμ, log ε 3,961; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1710 et 1734 cm^{-1}. Dans le spectre R. M. N., les protons des groupes carbéthoxyles donnent deux triplets de même intensité centrés à 1,21 et 1,27.10^{-6} (J = 7 Hz) et deux quadruplets superposés (4 H) centrés à 4,05 et 4,16.10^{-6} (J = 7 Hz).

Le diénophile précédent condensé avec le bicyclohexényle-1.1′, dans les mêmes conditions que ci-dessus, conduit avec un rendement de 85 % au composé (I*b*) connu [*cf.* (1), (2)]; $É_{0,5}$ 167°; F 44°; λ_{max}^{alc} 205 mμ, log ε 4,066; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1710 et 1732 cm^{-1}. Dans le spectre R. M. N., les groupes éthyles donnent deux triplets centrés à 1,20 et 1,24.10^{-6} (J = 7 Hz) et deux systèmes AB, décalés, centrés l'un à 4,05 et l'autre à 4,10.10^{-6} (J = 7,2 Hz).

Lorsqu'on utilise comme diène le bicycloheptényle-1.1′ on obtient, toujours dans les mêmes conditions et avec un rendement de 92 %, le composé (I*c*); $É_{0,5}$ 180° (trouvé %, C 65,95; H 8,79); λ_{max}^{alc} 205 mμ, log ε 3,923; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1709 et 1726 cm^{-1}. Le spectre R. M. N. présente pour les groupes éthyles un triplet (6 H) centré à 1,21.10^{-6} (J = 7 Hz) et deux systèmes AB (4 H) centrés à 4,08 et 4,10.10^{-6} (J = 7 Hz).



(I) R = R′ = $CO_2C_2H_5$;
(II) R = R′ = CO_2CH_3;
(III) R = H, R′ = CO_2CH_3;
(IV) R = H, R′ = CO_2CH_3;
(V) R = R′ = H;
(VI) R = R′ = CH_3;
a : *n* = 1; *b* : *n* = 2; *c* : *n* = 3.

Au cours des réactions de Diels-Alder précédentes on observe un échauffement du milieu réactionnel. Lorsque la température est maintenue entre 50 et 60° pendant la réaction on isole, à côté des carbamates, de l'hydrazodicarboxylate d'éthyle qui provient certainement de la décomposition d'un produit d'addition non cyclique formé au cours de la condensation diénique [([3]), ([4])]. Si la température de réaction dépasse 60° la formation de ce produit secondaire devient plus importante.

Pour compléter l'étude structurale de ces composés au moyen des diverses méthodes spectrographiques nous avons effectué la synthèse des produits homologues (II *a*) et (II *b*).

La condensation du bicyclopenténylè-1.1' avec l'azodicarboxylate de méthyle conduit avec un rendement de 85 % au composé (II *a*); $É_{0,5}$ 152-154°; F 90° (éther de pétrole-alcool) (trouvé %, C 59,86; H 7,05); λ_{max}^{alc} 207 mμ, log ε 3,898; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1708 et 1729 cm^{-1}. En R. M. N., les protons des groupes carbométhoxyles donnent deux signaux d'égale intensité à 3,61 et 3,73.10^{-6} (J = 7 Hz). De même le bicyclohexényle-1.1' condensé avec l'azodicarboxylate de méthyle donne, avec un rendement de 60 %, le composé (II *b*); $É_{0,5}$ 163°; F 110° (éther de pétrole-alcool) (trouvé %, C 62,02; H 7,80). λ_{max}^{alc} 206,5 mμ, log ε 4,070; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1714 et 1733 cm^{-1}. Dans le spectre R. M. N., les protons des groupes $-CO_2CH_3$ donnent deux signaux d'égale intensité à 3,60 et 3,69.10^{-6} (J = 5,5 Hz).

Il faut noter, au cours des réactions précédentes, la formation secondaire d'hydrazodicarboxylate de méthyle.

Une fois obtenus les composés N, N'-substitués, nous avons étudié la stabilité de la liaison $N-CO_2R$ en effectuant des essais de dégradation dans la potasse alcoolique. Nous avons réalisé ces réactions dans des conditions relativement douces puis dans des conditions plus fortes.

Ainsi le composé (I *a*), chauffé à ébullition pendant 6 h dans une solution de potasse éthanolique à 10 %, conduit avec un rendement de 40 % au carbamate (III *a*); F 63° [littérature F 63° ([1])]. λ_{max}^{alc} 206 mμ, log ε 3,994; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1 682 cm^{-1}, $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3 290 cm^{-1}. Le composé (I *b*) conduit dans les mêmes conditions, avec un rendement de 70 %, au composé (III *b*); F 87° [littérature F 85° ([1])]. λ_{max}^{alc} 205,5 mμ, log ε 4,085; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1685 cm^{-1}, $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3 300 cm^{-1}. Dans le spectre R. M. N., on observe, pour les protons du groupe $-CO_2C_2H_5$, un triplet centré à 1,25.10^{-6} (J = 7 Hz) et un quadruplet formant un système AB centré à 4,10.10^{-6} (J = 7 Hz). Le composé (I *c*) donne le carbamate (III *c*) (trouvé %, C 70,03; H 9,53). λ_{max}^{alc} 206,5 mμ, log ε 3,904; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1679 cm^{-1}, $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3 308 cm^{-1}. Dans le spectre R. M. N. le signal des protons du groupe $-CO_2C_2H_5$ est constitué par un triplet centré à 1,25.10^{-6} (J = 7,2 Hz) et par quatre pics formant un système AB centré à 4,11.10^{-6} (J = 7,2 Hz).

Les composés (II *a*) et (II *b*) traités pendant 4 h dans une solution de méthanol contenant 10 % de KOH, à ébullition, donnent respectivement les carbamates (IV *a*) et (IV *b*). Le composé (IV *a*) est obtenu avec

un rendement de 35 %; F 70° (éther de pétrole-éther); (trouvé %, C 64,67; H 7,94). λ_{max}^{alc} 205,8 mμ, log ε 3,937; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1688 cm⁻¹, $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3 290 cm⁻¹. Les protons du groupe $-CO_2CH_3$ donnent, en R. M. N., un singulet à 3,66.10⁻⁶. Le composé (IV *b*) est obtenu avec un rendement de 45 %; F 123° (éther de pétrole-alcool) (trouvé %, C 68,00; H 8,90). λ_{max}^{alc} 207,5 mμ, log ε 3,989; $\nu_{CO}^{CCl_4}$ 1691 cm⁻¹, $\nu_{NH}^{CCl_4}$ 3310 cm⁻¹. En R. M. N. le signal des protons du groupe $-CO_2CH_3$ est un singulet situé à 3,63.10⁻⁶.

Signalons ici deux points intéressants :

— Si l'on effectue la réaction précédente dans la potasse alcoolique à 20 % à ébullition pendant 15 h on recueille soit le composé possédant les deux N non substitués, soit le diène initial. Par exemple à partir des carbamates (I *b*), (II *b*), (III *b*) et (IV *b*) on peut isoler avec un rendement de 50 % le composé (V *b*), F 46° [littérature F 46° (1), (2)] caractérisé en infrarouge (CCl_4) par une bande large centrée vers 3 310 cm⁻¹. Dérivé benzoylé F 190° [littérature F 189° (1), (2)]. A partir des autres composés possédant des cycles latéraux à 5 C et 7 C on obtient plus facilement le bicyclopenténylе-1.1′ et le bicycloheptényle-1.1′, après dégradation.

— Lorsque l'hydrolyse est effectuée dans un solvant convenable ces composés peuvent donner lieu à des réactions de transestérification. Ainsi les composés dicarbométhoxylés (II *a*) et (II *b*), hydrolysés par une solution éthanolique contenant 10 % de potasse, à ébullition pendant 4 h, conduisent avec un très bon rendement aux composés monocarbéthoxylés (III *a*) et (III *b*). Il y a eu monodécarboxylation et transestérification totale du groupe $-CO_2CH_3$ en $-CO_2C_2H_5$.

Dans le but d'effectuer une discussion par R. M. N. sur la structure des composés précédents nous avons préparé également les produits diméthylés correspondants. L'action de $LiAlH_4$ dans l'éther éthylique à ébullition, pendant 15 h, sur les composés (I *a*) et (II *a*) conduit avec un rendement de 30 % au composé diméthylé (VI *a*) qui se dégrade rapidement à l'air. λ_{max}^{alc} 205,8 mμ, log ε 3,903; $\nu_{N-CH_3}^{CCl_4}$ 2 780 cm⁻¹. Dans le spectre R. M. N. les groupes $-CH_3$ donnent un seul signal à 2,24.10⁻⁶.

L'action de $LiAlH_4$ dans l'éther à ébullition, pendant 24 h, sur les composés (I *b*) et (II *b*) conduit avec des rendements respectifs de 65 et 75 % au composé diméthylé (VI *b*); F 53° (trouvé %, C 76,05; H 11,05). λ_{max}^{alc} 208,5 mμ, log ε 3,975; $\nu_{N-CH_3}^{CCl_4}$ 2 775 cm⁻¹. En R. M. N. les groupes $-CH_3$ donnent un seul pic à 2,28.10⁻⁶.

La même réaction effectuée sur le composé (I *c*) conduit avec un rendement de 55 % au composé (VI *c*); F 61° (trouvé %, C 76,98; H 11,41). λ_{max}^{alc} 205,5 mμ, log ε 4,035; $\nu_{N-CH_3}^{CCl_4}$ 2 780 cm⁻¹. Dans le spectre R. M. N., on observe un seul pic à 2,27.10⁻⁶ pour les protons des groupes $-CH_3$.

Les spectres R. M. N. des composés faisant l'objet de cette Note permettent d'effectuer une brève discussion sur leur structure et sur les processus cinétiques lents qui ont lieu dans la molécule. Tout d'abord la présence de deux signaux, équivalents à deux protons, dans la région

2,60-2,80.10^{-6} pour les composés du type diazaphénanthrène permet de supposer, par analogie avec les composés dodécahydrophénanthréniques correspondants, qu'ils possèdent la jonction de cycles 8 *a*-10 *a cis* et la double liaison en 4 *a*-4 *b*. La position de la double liaison est d'ailleurs confirmée en ultraviolet par des coefficients d'extinction molaires supérieurs à 8 000 pour tous ces composés. Ensuite le fait que les signaux de R. M. N. à 25° des protons des groupes $-CH_3$ sont simples pour les composés N, N'-méthylés, monocarbométhoxylés et monocarbéthoxylés, alors qu'ils sont dédoublés dans le cas des composés possédant deux groupes $-CO_2R$ voisins, permet de supposer que les processus cinétiques lents ([5]) sont liés : on peut en effet concevoir qu'au cours de l'inversion du cycle central celui-ci passe par un intermédiaire plan d'énergie élevée, dans lequel l'interaction des deux carbonyles voisins provoque une orientation des groupes $-CO_2R$ et rend, d'une part l'inversion du cycle plus difficile, d'autre part la rotation autour de la liaison N-CO_2R plus lente.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) R. Ya. Levina, Yu. S. Shabarov et M. G. Kuz'min, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 30, 1960, p. 2454 et 2459.
([2]) B. T. Gillis et P. E. Beck, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3177.
([3]) B. T. Gillis et P. E. Beck, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1947.
([4]) B. Franzus et J. H. Surridge, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1951.
([5]) R. M. Moriarty Sr, M. R. Murphy, S. T. Druck et L. May, *Tetrahedron Letters*, 17, 1967, p. 1603.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Photochimie organique
et Stéréochimie Associée au C. N. R. S.
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne* [1]. *Spectres infrarouges et structures de furo-[f], [g] ou [h] quinoléines*. Note [*] de Mlles **Marie-Louise Desvoye**, **Cécile Pène**, Mme **Andrée Cheutin**, MM. **Pierre Demerseman** et **René Royer**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques corrélations établies entre les structures et les spectres infrarouges dans la série des furoquinoléines permettent de distinguer les furocyanurines — qui sont méthylées et hydroxylées sur le cycle pyridinique — des composés non substitués sur cet hétérocycle et de différencier les squelettes linéaires — où les trois cycles sont accolés en ligne droite — des squelettes angulaires.

La détermination systématique des spectres infrarouges des composés de structures très diverses, que nous avons élaborés au cours de nos recherches sur la réactivité chimique du squelette benzofurannique, nous avait déjà conduits à associer certaines caractéristiques de ces spectres à des positions ou à des séquences particulières de substitutions sur ce squelette [2]. Nous avons essayé d'établir des relations comparables dans une série plus complexe de systèmes tricycliques, formés par accolement d'un cycle pyridinique à l'homocycle du benzofuranne. Ces systèmes sont constitutés par des furo-[f], [g] ou [h] quinoléines, dont nous avons indiqué récemment les modes de synthèses [[3], [4]] et qui peuvent être considérées comme des benzofurannes disubstitués en 4,5, en 5,6 ou en 7,8, si l'on assimile l'effet du noyau azoté supplémentaire à celui de deux substituants placés en ortho sur le cycle benzénique.

Les structures des furoquinoléines étudiées sont rapportées sur le tableau ci-joint. Les spectres ont été enregistrés de 4 000 à 650 cm^{-1}, sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » à double faisceau, muni d'un prisme de chlorure de sodium. Les échantillons liquides ont été étudiés sous deux épaisseurs (0,04 mm et, simplement, entre lamelles); les solides l'ont été à l'état recristallisé, après fusion, ou sous forme pastillée dans du bromure de potassium.

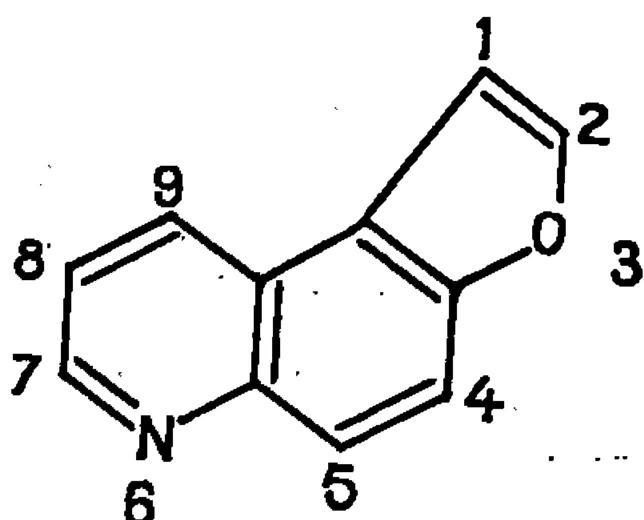
Les principales caractéristiques de ces spectres se situent dans des régions de 900 à 700 cm^{-1} et de 1550 à 1350 cm^{-1}. On en décèle également, de façon moins générale, dans trois autres régions.

1. Région 900-700 cm^{-1}. — 1° *Cas des furoquinoléines dont le cycle azoté n'est pas substitué*. — Pour ces composés, la bande la plus forte correspondant aux vibrations hors du plan des atomes d'hydrogène de l'homocycle et du cycle azoté se trouve dans un domaine large, entre 880 et 780 cm^{-1}. Pour les composés *angulaires* de ce type, qu'ils soient monométhylés

COMPOSÉS ÉTUDIÉS.

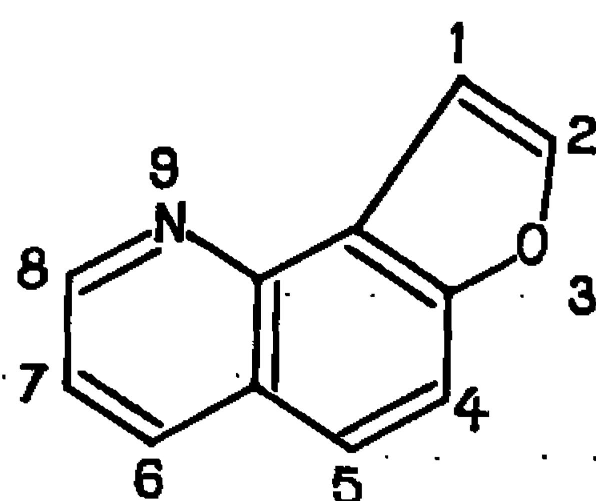
(Les chiffres entre parenthèses indiquent les sommets substitués.)

Furo-[3.2-*f*] *quinoléines.*



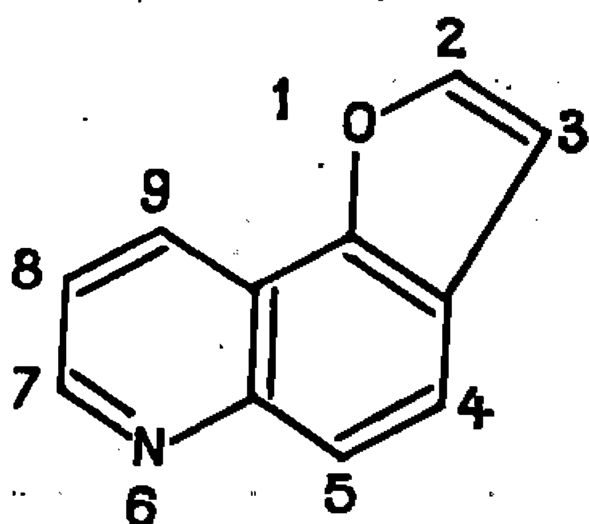
1. CH_3(2)
2. di-CH_3(1, 2)
3. di-CH_3(1, 2) OH (5)
4. di-CH_3(1, 2) OCH_3 (5)
5. tri-CH_3 (1, 2, 7) OH (9)
6. tri-CH_3 (1, 2, 7) di-OH (5, 9)
7. tri-CH_3 (1, 2, 7) OCH_3 (5) OH (9)

Furo-[2.3-*h*] *quinoléines.*



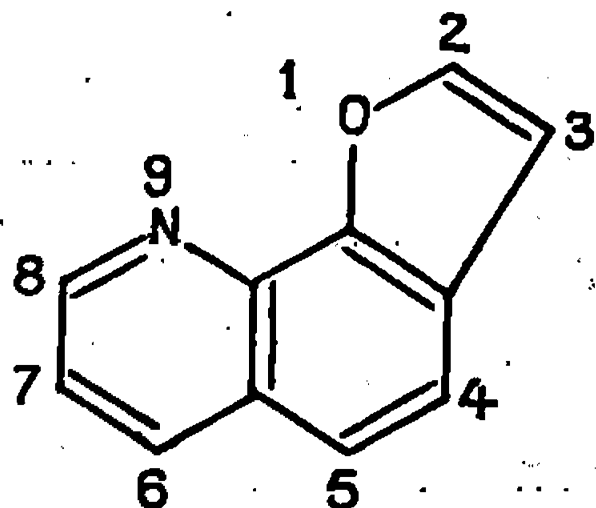
8. CH_3 (2)
9. di-CH_3 (1, 2)
10. di-CH_3 (1; 2) OH (4)
11. di-CH_3 (1, 2) OCH_3 (4)
12. tri-CH_3 (1, 2, 8) di-OH (4, 6)
13. tri-CH_3 (1, 2, 8) OCH_3 (4) OH (6)

Furo-[2.3-*f*] *quinoléines.*



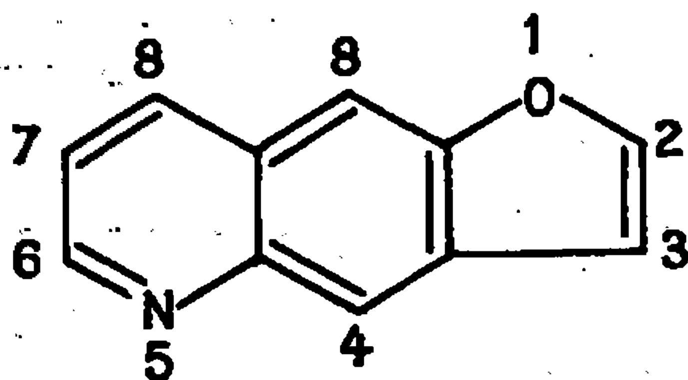
14. CH_3 (2)
15. CH_3 (2) $COCH_3$ (3)
16. di-CH_3 (2, 3)
17. di-CH_3 (2, 3) OH (5)
18. di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5)
19. tri-CH_3 (2, 3, 7) OH (9)
20. tri-CH_3 (2, 3, 7) OCH_3 (5) OH (9)

Furo-[3.2-*h*] *quinoléines.*



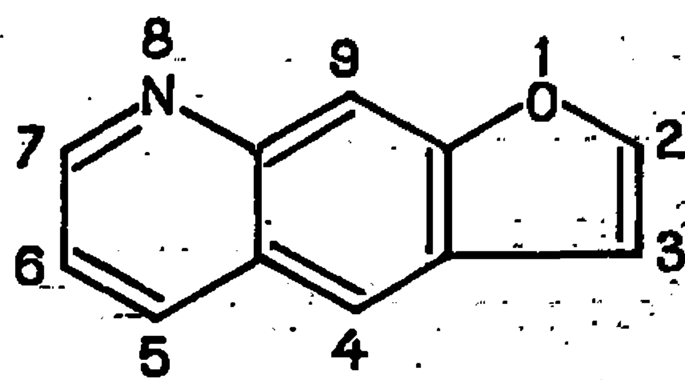
21. CH_3 (2)
22. CH_3 (2) $COCH_3$ (3)
23. di-CH_3 (2, 3)
24. di-CH_3 (2, 3) OH (4)
25. di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (4)
26. tri-CH_3 (2, 3, 8) OH (6)
27. tri-CH_3 (2, 3, 8) di-OH (4, 6)
28. tri-CH_3 (2, 3, 8) OCH_3 (4) OH (6)

Furo-[2.3-*g*] *quinoléines.*



29. di-CH_3 (2, 3)

Furo-[3.2-*g*] *quinoléines.*



30. di-CH_3 (2, 3)
31. tri-CH_3 (2, 3, 7) OH (5) di-OCH_3 (4, 9)

(**1**, **8**, **14**, **21**) ou diméthylés (**2**, **9**, **16**, **23**) sur l'hétérocycle furannique, la bande indiquant les deux sommets libres voisins sur l'homocycle, lorsque celui-ci n'est pas substitué, est située à 840-830 cm^{-1}, tandis que celle qui révèle les trois sommets hydrocarbonés non substitués du cycle azoté apparaît à 815-790 cm^{-1} (comme dans le cas de la quinoléine elle-même), sauf pour le composé **23**, où elle est à 775 cm^{-1}.

Les diméthyl-2.3 furoquinoléines *linéaires* (**29**, **30**) peuvent aisément être distinguées de leur analogue angulaire puisqu'une bande révélatrice d'un seul sommet libre isolé, sur leur homocycle, existe bien à 880-860 cm^{-1}.

On retrouve cette même bande, entre 865 et 825 cm^{-1}, pour toutes les furoquinoléines angulaires, monosubstituées sur l'homocycle par un groupe méthoxyle ou hydroxyle (**3**, **4**, **10**, **11**, **17**, **18**, **24**, **25**), alors que les trois sommets hydrocarbonés de leur cycle azoté se manifestent par une bande à 790-780 cm^{-1}.

2° *Cas des furoquinoléines disubstituées par un méthyle et un hydroxyle sur l'hétérocycle azoté* (furocyanurines). — Le seul sommet restant libre sur cet hétérocycle donne une bande à 845-830 cm^{-1}, qui est toujours plus forte que les bandes du même genre dues aux deux sommets contigus ou au seul sommet libre sur l'homocycle, situées respectivement à 835-810 cm^{-1} (**5**, **19**, **26**) ou à 895-850 cm^{-1} (**6**, **7**, **12**, **13**, **20**, **27**, **28**).

Dans cette région entre 900 et 700 cm^{-1}, il convient de noter d'une part que les domaines classiques définis par Bellamy ([5]) pour les dérivés benzéniques doivent être élargis pour les furoquinoléines, plus encore que pour les benzofurannes ([2]) et les benzo-(*b*)-thiophènes ([6]), d'autre part qu'il n'est pas possible d'assimiler les hydrogènes d'un cycle pyridinique à ceux d'un cyclce benzénique monosubstitué, ce que Bellamy pensait pouvoir faire du point de vue spectroscopique.

2. Région 1550-1350 cm^{-1}. — Trois critères permettent de distinguer les furocyanurines des furoquinoléines proprement dites.

Ce sont :

1° *Entre* 1555 *et* 1545 cm^{-1}, la présence d'une bande forte ou très forte pour les premières et d'une bande faible ou moyenne pour les secondes.

2° *Entre* 1550 *et* 1350 cm^{-1}, la situation de la bande la plus forte au-dessus de 1515 cm^{-1} dans le premier cas et au-dessous de 1500 cm^{-1} dans le second.

3° *Entre* 1425 *et* 1375 cm^{-1}, le nombre d'ondes de la bande la plus forte est respectivement supérieur à 1410 cm^{-1} et inférieur à 1405 cm^{-1}.

3. Il semble possible d'établir certaines distinctions entre les squelettes des furoquinoléines d'après la place de la bande la plus forte dans trois autres régions de leur spectre.

Ce sont :

1° *Entre* 1650 *et* 1540 cm^{-1}, seules les furo-[2.3-*h*] quinoléines y ont cette bande au-dessus de 1610 cm^{-1}.

2° *Entre* 1300 *et* 1000 cm^{-1}, on la trouve au-dessous de 1180 cm^{-1} pour les furo-[2.3-*f*] quinoléines et les furo-[3.2-*h*] quinoléines et au-dessus de 1190 cm^{-1} pour les furo-[3.2-*f*] quinoléines et les furo-[2.3-*h*] quinoléines.

3° *Entre* 1100 *et* 975 cm^{-1}, elle est située au-dessous de 995 cm^{-1} dans le seul cas des furo-[3.2-*f*] quinoléines.

Toutefois, ces règles devront être vérifiées sur un plus grand nombre de composés.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) Article XXXVII de la série de nos *Recherches sur le benzofuranne.* Pour XXXVI *cf.* R. Royer, P. Demerseman, A.-M. Laval-Jeantet, J.-F. Rossignol et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) A. Cheutin, M.-L. Desvoye et R. Royer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2559.

(3) C. Pène, P. Demerseman, A. Cheutin et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 586.

(4) R. Royer, P. Demerseman, C. Pène et G. Colin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 915.

(5) L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen and Co, London, 1962.

(6) A. Cheutin, M.-L. Desvoye, R. Royer, P. Demerseman et J.-P. Lechartier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 705.

(*Service de Chimie de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une systématique de susceptibilités magnétiques de liaison des composés du bore : la liaison* B—Cl. Note (*) de MM. **Gérard Gros** et **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude des propriétés magnétiques des composés chlorés du bore montre que, par suite de compensations intramoléculaires, la liaison B—Cl conserve, comme les liaisons B—B, B—C, B—O, B—S et B—N, un module d'aimantation apparemment constant.

Au cours de travaux antérieurs [(1), (2)] nous avons montré que les susceptibilités magnétiques des composés $R_nB(OR)_{3-n}$, $R_nB(SR)_{3-n}$, $R_nB(NR_2)_{3-n}$ et $R_nB(NHR)_{3-n}$ peuvent être calculées avec une bonne approximation par addition de modules de liaisons apparemment constants. L'existence d'une telle systématique additive est liée à l'intervention de compensations intramoléculaires (3) qui ne sont effectives que dans la mesure où l'atome central présente une électronégativité inférieure ou supérieure à celle de tous ses coordinats. Le bore constitue, à cet égard, un cas favorable : son électronégativité (1,9) étant inférieure à celle de tous les atomes ou groupements avec lesquels il peut pratiquement se lier.

Nous avons voulu rechercher s'il en était encore ainsi dans le cas des dérivés chlorés : R_nBCl_{3-n}, $(RO)_nBCl_{3-n}$, $(R_2N)_nBCl_{3-n}$ et $(RHN)_nBCl_{3-n}$ et si, en définitive, la liaison B—Cl pouvait être incluse dans la systématique additive de liaisons des composés du bore.

Les résultats obtenus pour les trois premiers types de composés sont rassemblés dans le tableau I. Les grandeurs et les conventions adoptées sont identiques à celles que nous avons déjà utilisées [(1), (2)]. Nous nous bornerons à rappeler que les aimantations moléculaires (χ_M) sont rapportées à l'eau ($10^6.\chi_{OH_2} = -0,720$) et sont exprimées en u. é. m. C. G. S. Les valeurs dites « calculées » sont obtenues par addition des modules déjà proposés :

$$10^6.\chi_{C-C} = -2,9_0, \quad 10^6.\chi_{C-H} = -4,2_5, \quad 10^6.\chi_{C-O} = -4,_1 \quad (4),$$
$$10^6\,\chi_{B-C} = -2,3_7, \quad 10^6.\chi_{B-O} = -4,8_5, \quad 10^6.\chi_{B-Cl} = -20,_0 \quad (1).$$

En ce qui concerne les combinaisons azotées nous utilisons non le module de la liaison B—N isolée mais, comme nous l'avons déjà fait (2) et pour les raisons déjà indiquées, celui de la liaison unissant le bore au groupement $\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)$ soit :

$$10^6.\chi_{B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)} = -9,6 \quad (2).$$

TABLEAU I.

Nos	Composés.	$-1.10^6.\chi_M$ trouvé (a).	calculé (b).	$-1.10^6.\Delta\chi_M$ [(a) — (b)].	$\Delta\chi_M$ (%).
1.....	$(C_5H_{11})_2BCl$	143	142	+1	+0,7
2.....	$(C_6H_{13})_2BCl$	162	164	—2	—1,3
3.....	$C_5H_{11}BCl_2$	99	101	—2	—2,0
4.....	$C_6H_{13}BCl_2$	112	112	0	0,0
5.....	$(C_4H_9O)_2BCl$	132	132	0	0,0
6.....	$(C_6H_{13}O)_2BCl$	178	179	—1	—0,5
7.....	$C_4H_9OBCl_2$	97	96	+1	+1,0
8.....	$((CH_3)_2N)_2BCl$	86	90	—4	—4,4
9.....	$((C_2H_5)_2N)_2BCl$	134	136	—2	—1,4
10.....	$((C_4H_9)_2N)_2BCl$	224	227	—3	—1,4
11.....	$(C_2H_5)_2NBCl_2$	100	98	+2	+2,0
12.....	$(C_4H_9)_2NBCl_2$	145	144	+1	+0,6

La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées telles qu'elles apparaissent dans le tableau I montre que l'accord entre ces deux séries peut être considéré comme satisfaisant. Cependant les écarts observés sont généralement plus marqués que ceux que nous avons notés pour les composés non chlorés ([1]). Ceci est sans doute dû à la grande sensibilité de ces combinaisons vis-à-vis, en particulier, des phénomènes d'hydrolyse.

Pour étudier le comportement de molécules renfermant à la fois des liaisons B—Cl et des liaisons $B-\left(N\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)$ nous disposons d'un nombre limité d'exemples qui présentent par ailleurs la particularité de renfermer un groupement butyle tertiaire au voisinage de l'atome d'azote. Compte tenu de l'imprécision avec laquelle est généralement connu l'incrément caractéristique d'une ramification ([4]), nous avons effectué une étude particulière en comparant les dérivés chlorés (nos 15 et 17) à des combinaisons de structure voisine ne renfermant pas de liaison B—Cl (nos 13, 14 et 16). Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

En admettant, comme hypothèse de départ, que le groupement caractéristique des amines primaires conserve sa valeur habituelle

$$10^6.\chi_{C-N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}} = -11,6 \quad ([2])$$

nous évaluons en considérant successivement les composés nos 13 et 14, la contribution du groupement t-C_4H_9 soit $-47,8.10^{-6}$, puis celle de la liaison $B-\left(N\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)$ soit $-10,5.10^{-6}$ ce qui nous permet d'atteindre la « valeur calculée » de la susceptibilité du composé no 15. Un calcul analogue peut être effectué dans le cas du composé no 17. Les deux valeurs ainsi obtenues (-136 et -251.10^{-6}) sont en bon accord avec les valeurs expé-

TABLEAU II.

Nos	13.	14.	15.	16.	17.
Composé ($R = t\text{-}C_4H_9$)	RNH_2	$B(NHR)_3$	$(RHN)_2BCl$	$X(RHN)B{-}N(R){-}B(NHR)_2$	
				X=NHR	X=Cl
$-1.10^6.\chi_M$ trouvé (*a*)	59	175	138	291	253
$-1.10^6.\chi_M$ calculé (*b*)	–	–	136	–	251
$-1.10^6.\Delta\chi_M = (a) - (b)$	–	–	2	–	2
$\Delta\chi_M$ (%)	–	–	1,4	–	0,8

rinientales (-138 et -253.10^{-6}). Nous devons cependant noter que cette cohérence n'est atteinte qu'en attribuant à la liaison $B{-}\left(N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C}{\diagdown H}\right)$ un module ($-10{,}5.10^{-6}$) notablement différent de celui ($-14{,}4.10^{-6}$) qu'on déduit de l'étude des composés ne comportant pas de reste ramifié [3]. Ce procédé est naturellement arbitraire et l'on est en droit de penser qu'une variation affecte en réalité l'ensemble des liaisons présentes dans la molécule. Ce résultat est actuellement difficile à interpréter bien que des singularités de comportement (chimique ou physicochimique) soient généralement liées à la présence dans les dérivés du bore d'un groupement butyle tertiaire [5].

On voit qu'en tout cas, à ce prix, la liaison B—Cl peut être incluse dans la systématique de susceptibilité de liaisons : son introduction dans un édifice moléculaire se traduisant alors apparemment par un effet constant.

(*) Séance du 6 novembre 1967.
(1) F. Gallais, J.-P. Laurent et G. Cros, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.
(2) J.-P. Laurent et G. Cros, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 724.
(3) F. Gallais, J.-F. Labarre, D. Voigt et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 1175.
(4) P. Pascal, F. Gallais et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(5) H. S. Turner et R. J. Warne, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6421.

(Département de Chimie inorganique, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anisotropies optiques et conformations moléculaires des alcanes normaux liquides et en solution.* Note (*) de MM. **Pierre Bothorel**, **Philippe Maraval** et **Claude Clément**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On présente le calcul direct de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\overline{\gamma}_n^2$ d'un alcane normal existant sous diverses conformations *trans* et gauches. Grâce à l'utilisation de règles de récurrence, ce calcul a pu être fait pour des molécules contenant 50 atomes de carbone. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de $\overline{\gamma}_n^2$ suggère l'existence d'une structure quasi cristalline des chaînes entièrement *trans* dans le liquide pur et dans les solutions d'alcanes longs.

L'anisotropie optique moléculaire expérimentale $\overline{\gamma}_n^2$ des alcanes normaux varie régulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone n [1]. Dans deux Mémoires antérieurs [[2], [3]], nous avons tenté d'interpréter cette variation à l'aide de la théorie de la « valence optique » [4] appliquée aux divers isomères de rotation de chaque alcane. C'est ce calcul théorique que nous voulons présenter ici de façon plus détaillée.

Rappelons que l'anisotropie optique moléculaire d'un isomère de rotation d'un alcane s'exprime simplement par

$$\gamma_n^2 = \Gamma^2 \left[\frac{4}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) - \frac{1}{3}(n-1)^2 \right],$$

où $\Gamma = \gamma_c - 2\gamma_H$; γ_c et γ_H sont les anisotropies optiques des liaisons C—C et C—H. n_1, n_2, n_3, n_4 sont les nombres de liaisons C—C parallèles respectivement aux quatre diagonales d'un cube pris comme référence (réseau diamant). L'anisotropie optique moléculaire moyenne $\overline{\gamma}_n^2$ d'un alcane normal, à la température absolue T, s'écrit [2] :

$$\overline{\gamma}_n^2 = \frac{\gamma_{nT}^2 + \sum_j \gamma_{nGj}^2 e^{-P_j \frac{\Delta E}{RT}}}{1 + \sum_j e^{-P_j \frac{\Delta E}{RT}}},$$

où γ_{nT}^2 est l'anisotropie optique moléculaire de la forme entièrement *trans* (en « zigzag », que nous appellerons désormais chaîne Z), γ_{nGj}^2, les anisotropies optiques des diverses conformations gauches; P_j, le nombre de rotations gauches. Nous avons déterminé $\overline{\gamma}_n^2$ en calculant directement les anisotropies optiques de tous les isomères et leurs poids statistiques. Malheureusement, même en utilisant des calculatrices électroniques puissantes, le temps de calcul devient prohibitif dès que le nombre d'atomes de carbone n dépasse 15 (il existe 3^{n-3} conformations par alcane). Cette méthode semblerait donc *a priori* limitée aux chaînes courtes [5]. Nous avons cependant pu effectuer ce calcul pour des chaînes ayant 50 atomes de carbone, dans un temps raisonnable, en tenant compte d'un certain nombre de règles de récurrence.

Tout d'abord nous groupons tous les isomères dont les conformations comportent le même nombre p de rotations gauches; si nous posons

$$G(p, n) = \sum_j \frac{\gamma_{n\,Gj}^2}{\Gamma^2},$$

où j parcourt l'ensemble des formes à n atomes et p rotations gauches, la formule donnant $\bar{\gamma}_n^2$ devient

$$\bar{\gamma}_n^2 = \frac{\sum_{p=0}^{n-3} G(p, n)\, e^{-p\frac{\Delta E}{RT}}}{\sum_{p=0}^{n-3} N(p, n)\, e^{-p\frac{\Delta E}{RT}}}\Gamma^2,$$

où $N(p, n)$ est le nombre de toutes les conformations distinctes ayant n atomes et p rotations gauches. Dans le cas où l'on n'élimine pas les formes physiquement impossibles (par recouvrement d'atomes), les quantités $N(p, n)$ se calculent facilement par récurrence :

$$N(p, n) = N(p, n-1) + 2N(p-1, n-1).$$

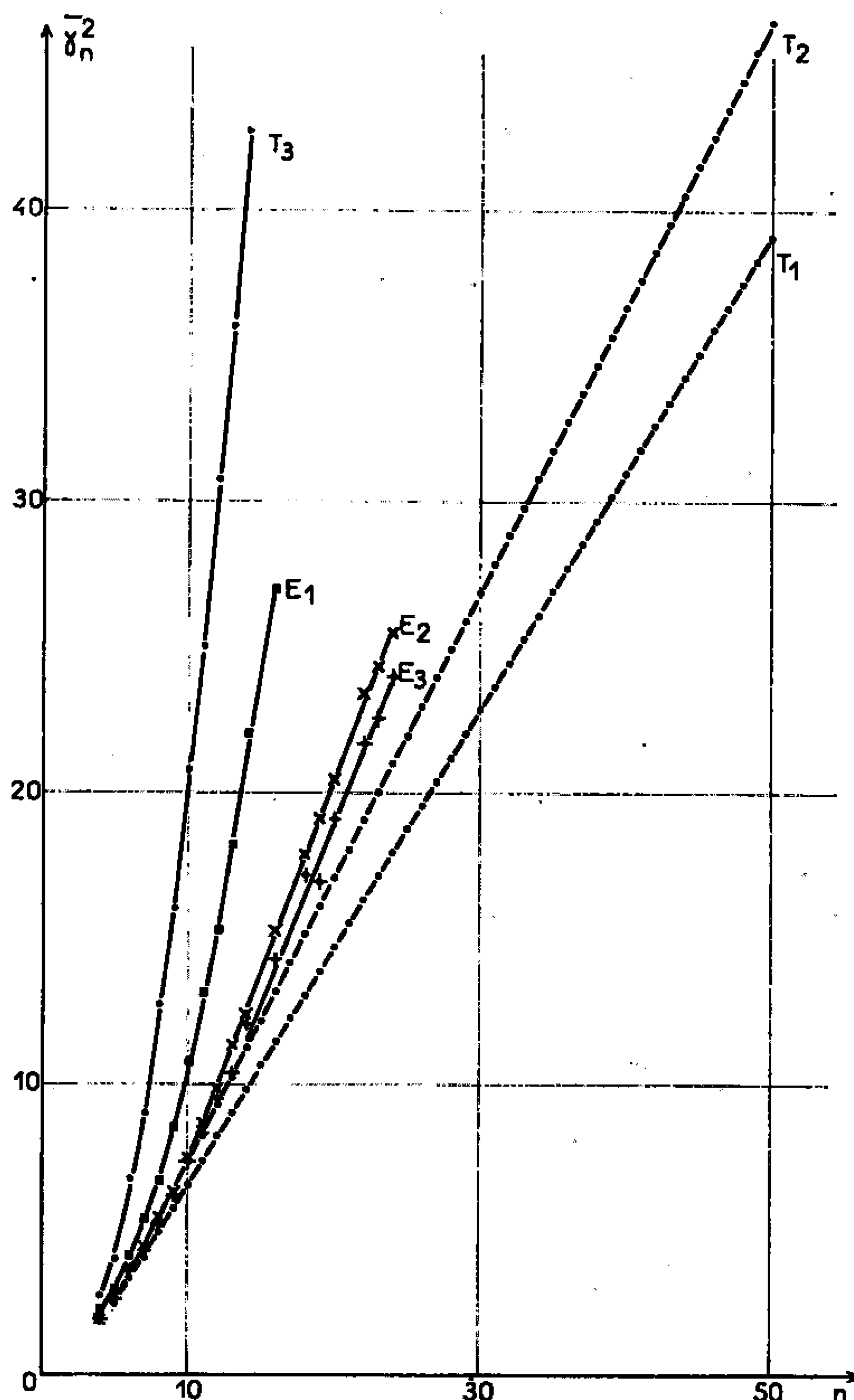
On obtient également une relation de récurrence pour $G(p, n)$:

$$G(p, n) = G(p, n-1) + \frac{8}{3}N_1(p, n-1) + \frac{7-2n}{3}N(p, n-1)$$
$$+ 2\left[G(p-1, n-1) + \frac{8}{3}N_3(p-1)(n-1) + \frac{7-2n}{3}N(p-1, n-1)\right],$$

où N_1, N_2, N_3, N_4 sont les nombres de liaisons de directions 1, 2, 3 et 4 pour toutes les conformations comportant n atomes et p rotations gauches. Les relations de récurrence permettant de calculer ces paramètres sont faciles à établir :

$$N_1(p, n) = N_2(p, n-1) + 2N_2(p-1, n-1),$$
$$N_2(p, n) = N_1(p, n-1) + N(p, n-1) + 2N_3(p-1, n-1) + 2N(p-1, n-1),$$
$$N_3(p, n) = N_3(p, n-1) + N_3(p-1, n-1) + N_1(p-1, n-1).$$

Ces cinq relations de récurrence permettent de calculer l'anisotropie optique moléculaire $\bar{\gamma}_n^2$ d'un alcane normal quelconque, à partir de $n = 3$. Pour un nombre n d'atomes donné, le nombre des calculs à effectuer est $[5(n-2)(n-1)/2]$ (p variant de 0 à $n-3$). La comparaison avec le nombre de calculs à effectuer selon la première méthode (3^{n-3}) permet de comprendre le gain de temps considérable résultant de l'emploi des récurrences. Lorsqu'on veut éliminer les formes physiquement impossibles (modèle dit des « conformations permises »), on peut établir également des règles de récurrence; le nombre de calculs croît alors comme n^2. Nous avons porté les résultats de ces calculs sur la figure, ainsi que les anisotropies optiques moléculaires des chaînes Z et les valeurs expérimentales



Anisotropies optiques moléculaires moyennes $\overline{\gamma}_n^2$:

Théoriques : T_1, « toutes conformations »; T_2, « conformations permises »; T_3, chaînes Z.

Expérimentales : E_1, liquide pur; E_2, en solution dans le cyclohexane; E_3, en solution dans le tétrachlorure de carbone.

de $\overline{\gamma}_n^2$ dans divers milieux [1]. On remarque que l'anisotropie optique moléculaire moyenne calculée selon les modèles théoriques varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone, permettant ainsi de la calculer pour une chaîne de longueur quelconque, comportant n atomes de carbone :

$$\overline{\gamma}_n^2 = (0,8146\,n - 1,6292)\ \text{Å}^6 \qquad (\text{« toutes conformations »}),$$
$$= (0,9773\,n - 2,4432)\ \text{Å}^6 \qquad (\text{« conformations permises »}).$$

On voit également, qu'en dehors des chaînes contenant moins de 13 atomes de carbone, étudiées en solution, où l'accord entre théorie et expérience nous a permis de déterminer $\Gamma = 0,87 \pm 0,02$ Å^3 et $\Delta E = 600 \pm 50$ cal.mole^{-1} [3], les points expérimentaux se situent entre la courbe théorique relative aux « conformations permises » et la courbe

des anisotropies optiques des seules chaînes Z. Cette situation nous conduit à penser que dans les liquides purs et les solutions diluées de longues chaînes, le poids statistique des chaînes Z est supérieur à ce que prévoit l'équilibre statistique classique. Cette stabilisation préférentielle pourrait être due aux fortes interactions de Van der Waals entre chaînes Z voisines et parallèles ([6]). Ces « paquets statistiques » de chaînes Z seraient en état « quasi cristallin » (dans les cristaux d'alcanes normaux, on sait que seules les chaînes Z existent et qu'elles sont effectivement parallèles les unes aux autres [([6]), ([7])]. On observerait ainsi un passage continu de la structure de l'alcane en solution diluée au liquide pur, puis au cristal. Ce modèle pourrait permettre d'expliquer l'ouverture et la fermeture des membranes, par le passage d'une structure « liquide » des chaînons aliphatiques à une structure « statistique » telle qu'on la rencontre en solution diluée. Ceci sera développé dans un prochain Mémoire ([8]).

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 878-883.
(2) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262-1270.
(3) P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *Comptes rendus*, 267, série C, 1967, p. 568.
(4) E. H. Meyer et G. Otterbein, *Physik Z.*, 32, 1931, p. 290.
(5) K. Nagai, *J. Chem. Phys.* (sous presse).
(6) J. L. Kavanau, *Structure and function in biological membranes*, Holden Day, San Francisco, I, 1965, p. 74-80.
(7) A. I. Kitaigorosdkï, *Organic chemical cristallography*, Consultants Bureau, New York, 1961, p. 321.
(8) *42nd National Colloid Symposium*, Chicago, juin 1968.

(*Institut de Magnétochimie,*
Brivazac, Pessac, Gironde.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Appareil de mesure de l'intensité dépolarisée diffusée en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Pierre Maelstaf** et **Michel Bouvier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Appareil de mesure relative de l'intensité dépolarisée diffusée en fonction de la température, destiné à l'étude de l'anisotropie optique moléculaire des composés chimiques liquides ou en solution. Un exemple d'utilisation en analyse conformationnelle des alcanes est donné.

Description de l'appareil. — Le principe de cet appareil est identique à celui du « deltamètre », appareil mis au point par Piaud [1], pour mesurer l'intensité « dépolarisée » i diffusée à température ordinaire par des liquides purs et des solutions. Le système optique permettant d'obtenir un faisceau lumineux excitateur peu convergent et presque monochromatique à partir d'un arc au mercure « SP 500 Philips » a été conservé (*fig.* 1) (L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 sont des lentilles de 20 cm de distance focale; F, une fente réglable; C, une cuve contenant une solution absorbante isolant la raie du mercure de longueur d'onde 5 460 Å). On retrouve également sur le faisceau lumineux diffusé le système de polarisation et de mesure constitué par trois prismes de Glazebrook, dont un mobile, solidaire d'une alidade graduée (*fig.* 2); enfin, l'objectif O_1 et la lentille L_6 définissent le flux lumineux diffusé reçu par le photomultiplicateur PM, comme dans le « deltamètre ».

Par contre, le système de tarage permanent est différent : une très faible portion aliquote du faisceau incident est réfléchie dans le faisceau de tarage par un fil fin de quartz. Ce flux de tarage peut être amoindri à volonté par rotation du prisme de Glazebrook G'_2 par rapport au prisme G'_1. L'envoi alternatif du faisceau diffusé et du faisceau de tarage sur le photomultiplicateur est assuré par un cylindre métallique percé de fenêtres et entraîné par un moteur synchrone à 1500 tr/mn. Le dispositif électronique de mesure est le même que dans le deltamètre. Les cellules de mesure (*fig.* 3) sont métalliques et équipées de fenêtres polarimétriques; elles permettent de mesurer l'intensité dépolarisée diffusée par des liquides près de leur point d'ébullition. C'est ainsi que les intensités dépolarisées diffusées par le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone ont pu être mesurées de la température ordinaire jusqu'à 75°C. La cellule est placée dans une cuve à double enveloppe parcourue par un liquide de thermostatation (l'eau au-dessus de 0°C; l'alcool méthylique, au dessous de cette température). Elle baigne dans un liquide d'indice de réfraction proche de celui du verre (le toluène). Un exemple d'interprétation de la variation de i en fonction de la température est donné.

Variation thermique de l'intensité dépolarisée i diffusée par un alcane normal liquide ou en solution. — Cet appareil permet de mesurer avec une précision satisfaisante (2 % environ) le rapport des intensités dépolarisées i diffusées par deux liquides en fonction de la température; or,

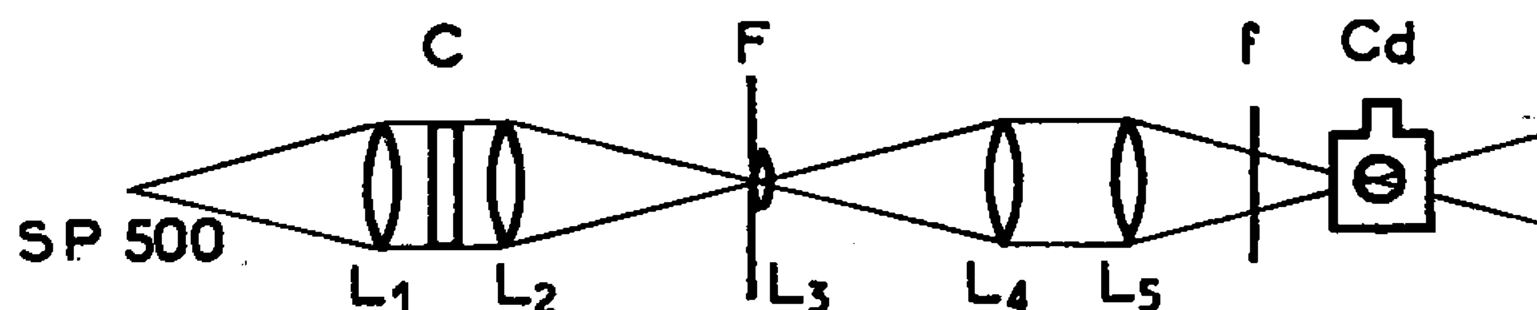


Fig. 1. — Faisceau incident : coupe verticale.

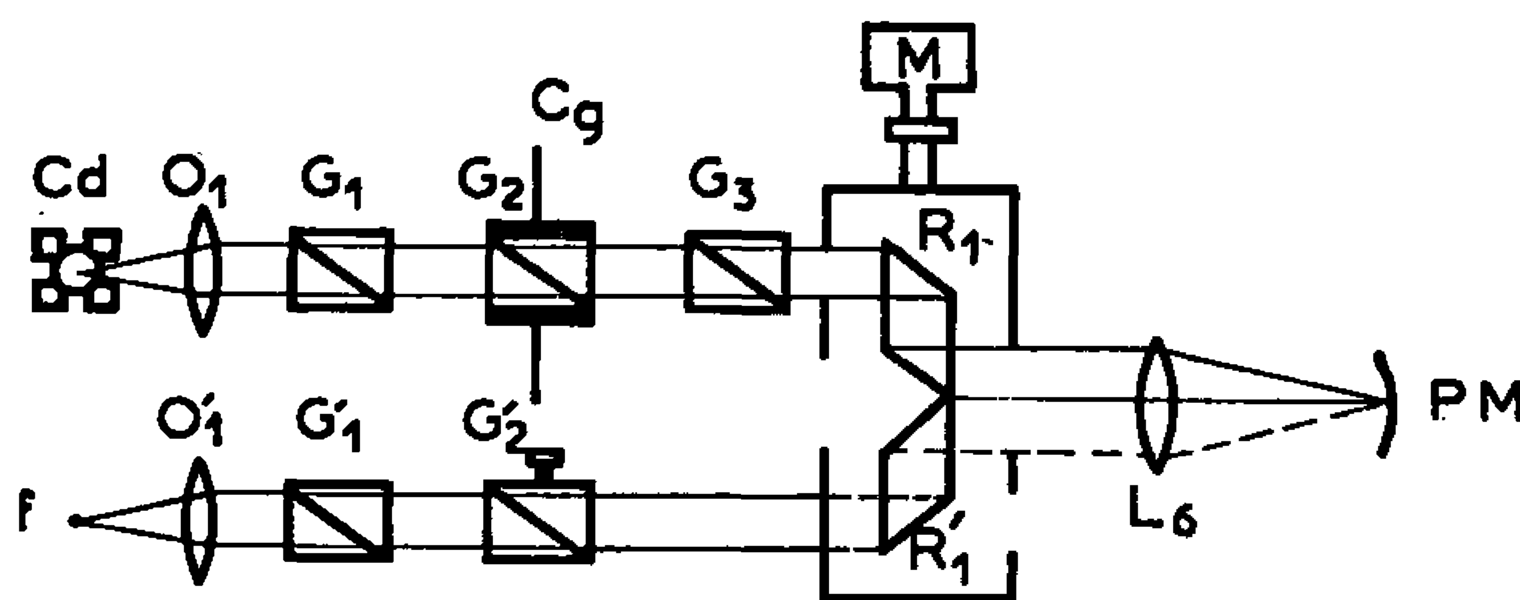


Fig. 2. — Faisceaux diffusé et de tarage : coupe horizontale.

l'intensité i diffusée par un liquide pur est proportionnelle à son anisotropie optique moléculaire [(1), (2)]; le rapport des intensités diffusées par deux liquides à la température absolue T est égal à

$$(1) \qquad \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\mathrm{T}} = \left[\frac{\mathrm{M}_0}{\mathrm{M}}\,\frac{d}{d_0}\,\frac{(\mu^2+2)^2}{(\mu_0^2+2)^2}\,\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\,\frac{\gamma^2}{\gamma_0^2}\right]_{\mathrm{T}},$$

μ, μ_0 sont les indices de réfraction des deux liquides à la température T; d_0, d leurs masses volumiques; M, M_0 leurs masses moléculaires; γ^2 et γ_0^2 sont leurs anisotropies optiques moléculaires; si les deux liquides purs ne comportent chacun qu'une espèce moléculaire, on peut admettre que γ^2 et γ_0^2 sont indépendants de la température. Par contre, dans le cas d'un alcane normal, mélange à température ordinaire de divers isomères de rotation (3), l'anisotropie optique moléculaire déterminée à l'aide de l'équation (1) est une moyenne, $(\overline{\gamma}^2)$, fonction des anisotropies optiques moléculaires des isomères et de leurs poids statistiques (4); ces derniers étant eux-mêmes fonction de la température, $\overline{\gamma}^2$ l'est également. C'est ainsi qu'on a mesuré une variation assez importante de l'anisotropie optique moléculaire apparente du décane normal, de 10 à 70°C.

$$\left[\frac{\overline{\gamma}^2_{\text{décane}}}{\gamma^2_{\text{cyclohexane}}}\right]_{10^\circ\mathrm{C}}\left[\frac{\gamma^2_{\text{cyclohexane}}}{\overline{\gamma}^2_{\text{décane}}}\right]_{70^\circ\mathrm{C}} = \frac{(\overline{\gamma}^2_{\text{décane}})_{10^\circ\mathrm{C}}}{(\overline{\gamma}^2_{\text{décane}})_{70^\circ\mathrm{C}}} = 1{,}28 \pm 0{,}03.$$

On a vérifié que l'anisotropie optique moléculaire du cyclohexane, qui n'existe pratiquement à température ordinaire que sous une forme ([5]) était indépendante de la température (le rapport des intensités dépolarisées diffusées dans les mêmes conditions par le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone ne varie pas en fonction de la température, à la pré-

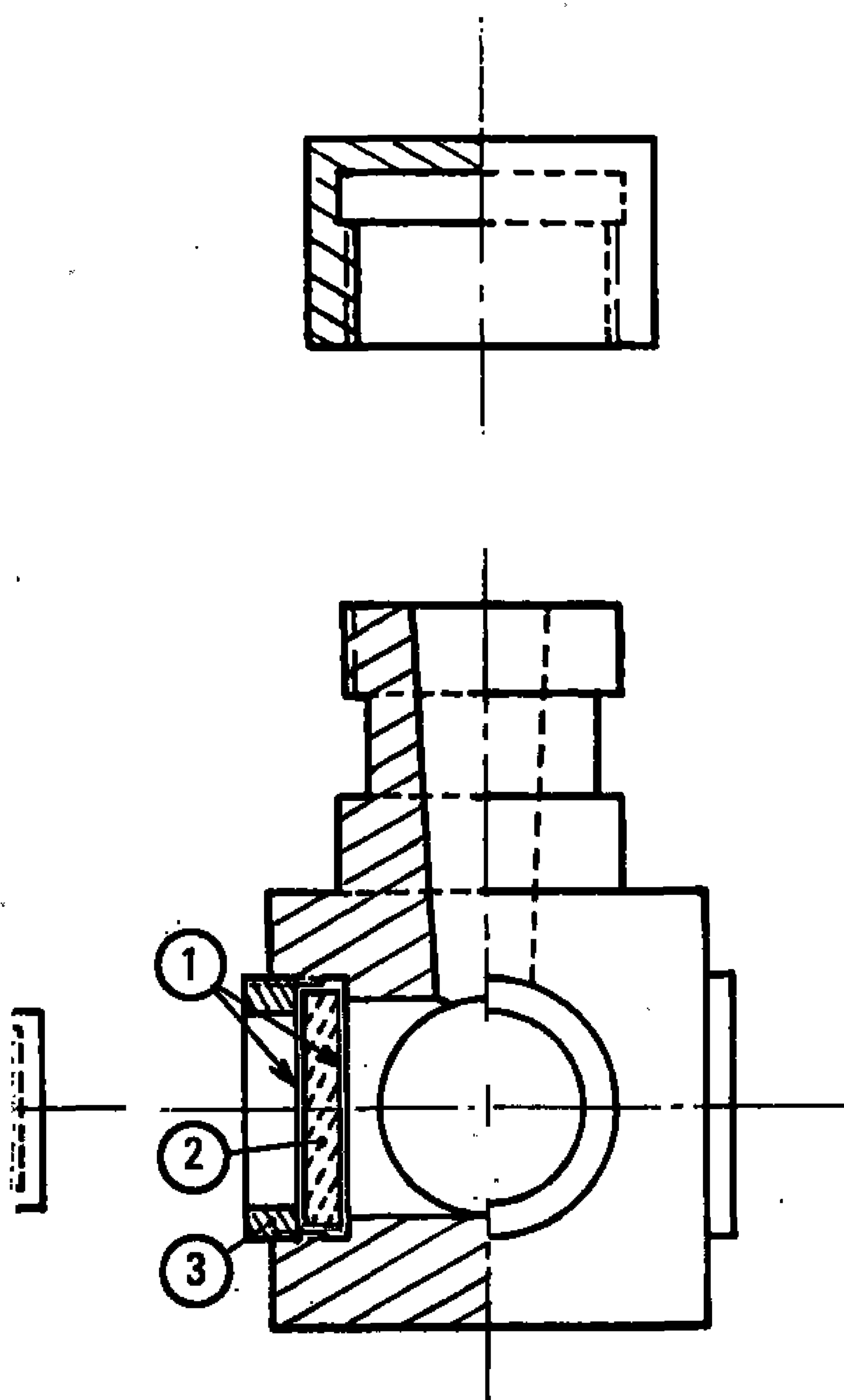


Fig. 3.
(1) joints en teflon; (2) fenêtre polarimétrique; (3) bague de serrage.

cision des mesures). Nous avons pu également déterminer le rapport d'anisotropie optique

$$\frac{(\overline{\gamma}^2_{\text{décane}})_{10^\circ\text{C}}}{(\overline{\gamma}^2_{\text{décane}})_{70^\circ\text{C}}} = 1,10 \pm 0,04,$$

le décane normal étant cette fois en solution dans le cyclohexane.

Ce rapport peut être évalué théoriquement à l'aide de la théorie de la valence optique appliquée aux isomères de rotation; il est alors fonction d'un seul paramètre thermodynamique : la différence d'énergie ΔE entre conformations *trans* et *gauche* de l'alcane ([4]). Quand le décane est en solution dans le cyclohexane, la comparaison théorie-expérience conduit à $\Delta E = 550 \pm 250 \text{ cal.mole}^{-1}$, résultat en excellent accord avec les valeurs publiées précédemment [([4]), ([5])].

Par contre, aucune valeur du paramètre ΔE ne permet de rendre compte de la forte variation thermique de l'anisotropie optique moléculaire du liquide pur. L'existence d'une organisation « quasi cristalline » du liquide permettrait cependant d'expliquer cette variation importante; dans cet état les molécules, de conformation entièrement *trans*, seraient associées parallèlement les unes aux autres, grâce à des forces d'interaction de Van der Waals ([7]). L'effondrement de cette structure « quasi cristalline », lorsqu'on élève la température, avec transformation de la majorité des isomères *trans* en isomères *gauches*, produirait effectivement une importante diminution de l'anisotropie optique du liquide pur. Cet essai d'interprétation de la variation thermique de γ^2 sera développé au cours d'une prochaine publication ([8]).

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) J. J. PIAUD, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 215-231.
(2) A. UNANUE et P. BOTHOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1640-1643.
(3) K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, 711; *Adv. Chem. Phys.* 2, 1959, p. 74.
(4) C. CLEMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262-1270.
(5) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. G. ANGYAL et G. A. MORRISON, *Conformational analysis*, Interscience, New York, 1965.
(6) O. G. LEWIS, *J. Chem. Phys.* 43, 1965, p. 2693-2696; L. S. BARTELL et D. A. KOHL, *Ibid.*, 39, 1963, p. 3097-3105; O. B. PTITSYN, *Polym. Sc.*, U. R. S. S., 5, 1964, p. 289-298.
(7) P. BOTHOREL, P. MALAVAL et C. CLEMENT, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1068.
(8) 42nd *National Colloid Symposium*, Chicago, juin 1968.

(*Institut de Magnétochimie,*
« *Brivazac* », *Pessac, Gironde*
et *Faculté des Sciences de Bordeaux,*
Département de Chimie physique,
Talence, Gironde.)

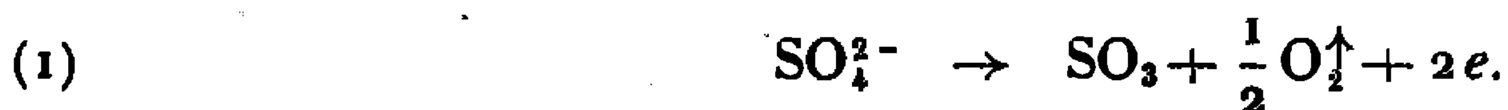
ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électrochimiques et domaine d'acidité en milieu de sulfates alcalins fondus* (¹). Note (*) de Mmes **Nicole Busson**, **Solange Palous** et M. **Jacques Millet**, présentée par M. Georges Champetier

L'eutectique binaire K_2SO_4-Li_2SO_4 fondu à 750°C présente un domaine d'électro-activité apparent supérieur à 3 V. Son domaine d'acidité correspond à pK 16,5. On étudie le système acide-base de l'eau dans ce milieu.

La présente étude concerne l'eutectique K_2SO_4-Li_2SO_4, dans les proportions moléculaires 60-40 dont la température de fusion est 698°C. Les essais ont été effectués à 750°C. Le mode opératoire et l'appareillage sont semblables à ceux précédemment utilisés lors des travaux dans les carbonates fondus [(²) à (⁵)].

L'électrolyte est contenu dans un creuset de platine et les électrodes indicatrices sont constituées par des fils de platine, dont la surface immergée est voisine de 0,8 cm². L'électrode de référence est du type Rey-Danner.

Les courbes intensité-potentiel tracées dans un bain non tamponné, sous atmosphère d'argon, d'air ou d'oxygène, ont des allures semblables (*fig.* 1). Elles font apparaître un domaine d'électroactivité apparent, supérieur à 3 V. Nous avons tenté de déterminer dans ces conditions la nature de chacune des réactions d'oxydation et de réduction. Il se produit, lors de l'oxydation, un fort dégagement gazeux d'oxygène, attribué à la réaction



$$(1) \qquad SO_4^{2-} \rightarrow SO_3 + \frac{1}{2} O_2\uparrow + 2e.$$

L'anhydride sulfurique restant dissous dans le bain tant que sa concentration reste inférieure à sa limite de solubilité. Lors de la réduction, à forte densité de courant ($i > 100\ mA.cm^{-2}$), il se forme sur la cathode de volumineux dépôts blancs, supposés être issus de la réduction de Li^+ en Li^0, auxquels sont accrochées des gouttes de soufre fondu, tandis que le platine subit une corrosion qui le rend cassant. Bien qu'aucun dégagement gazeux ne soit visible à la cathode, SO_2 est présent en quantités non négligeables dans l'atmosphère surmontant le bain. Les réactions qui se produisent au cours de la réduction sont donc la réduction des ions Li^+ en Li^0 et celle, vraisemblablement en plusieurs étapes, de SO_4^{2-} en S^0. Le palier qui apparaît sur les courbes de réduction vers —2,0 V, a une origine qui demeure inconnue puisque existant aussi bien sous oxygène que sous argon.

Du fait de l'existence de l'équilibre



$$(2) \qquad SO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + O^{2-},$$

le solvant possède des propriétés acide-base.

Nous avons déterminé les limites d'acidité du milieu à l'aide d'une électrode indicatrice de $p(O^{--})$. Nous avons relevé les potentiels à courant nul indiqués par un fil de platine plongeant dans l'eutectique fondu sous atmosphère d'oxygène. Le bain était rendu soit alcalin par addition de Li_2O à la concentration de saturation 7.10^{-2} M/l, soit acide par du pyrosulfate de sodium à la concentration de 9.10^{-3} M/l, correspondant à la saturation

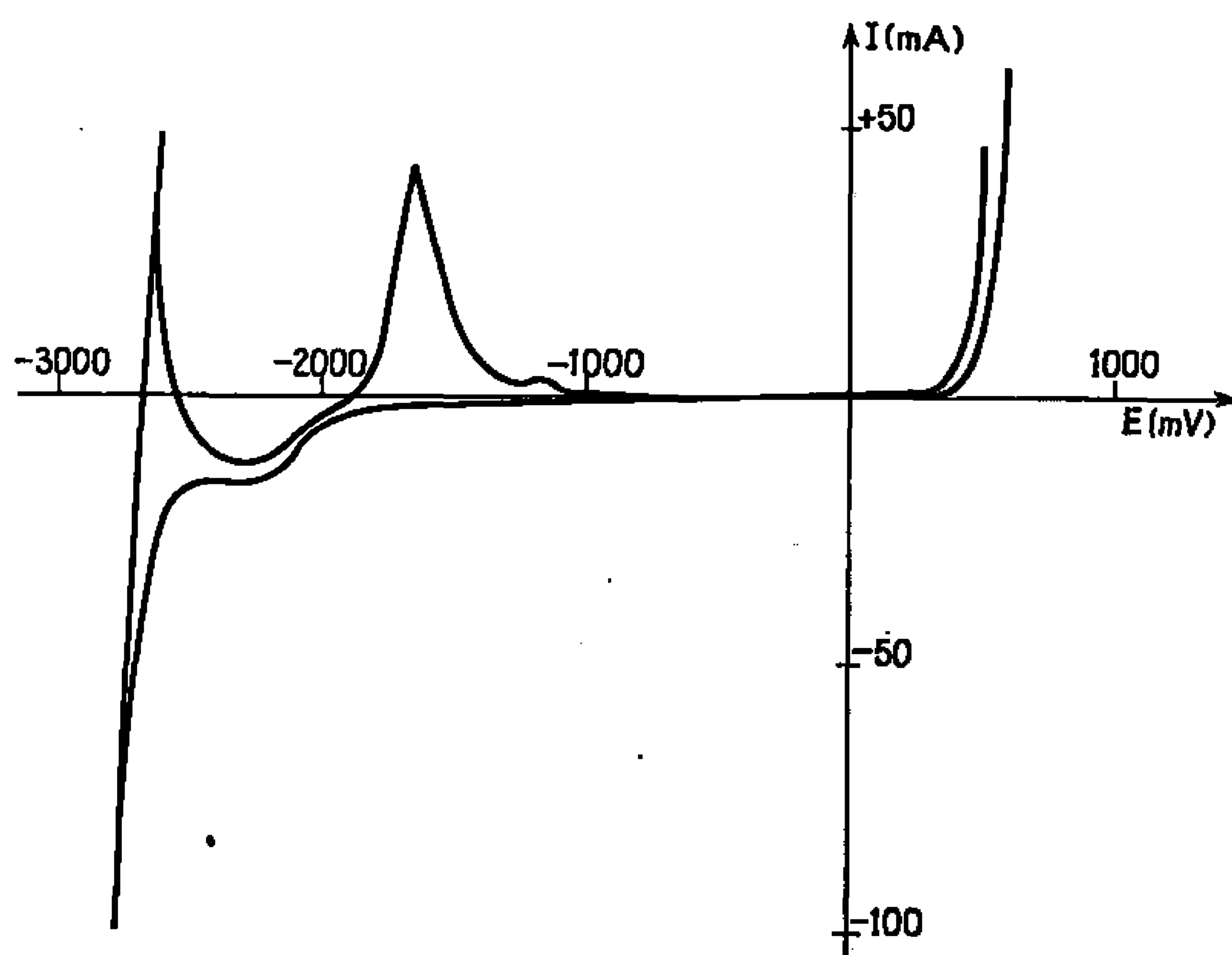


Fig. 1.

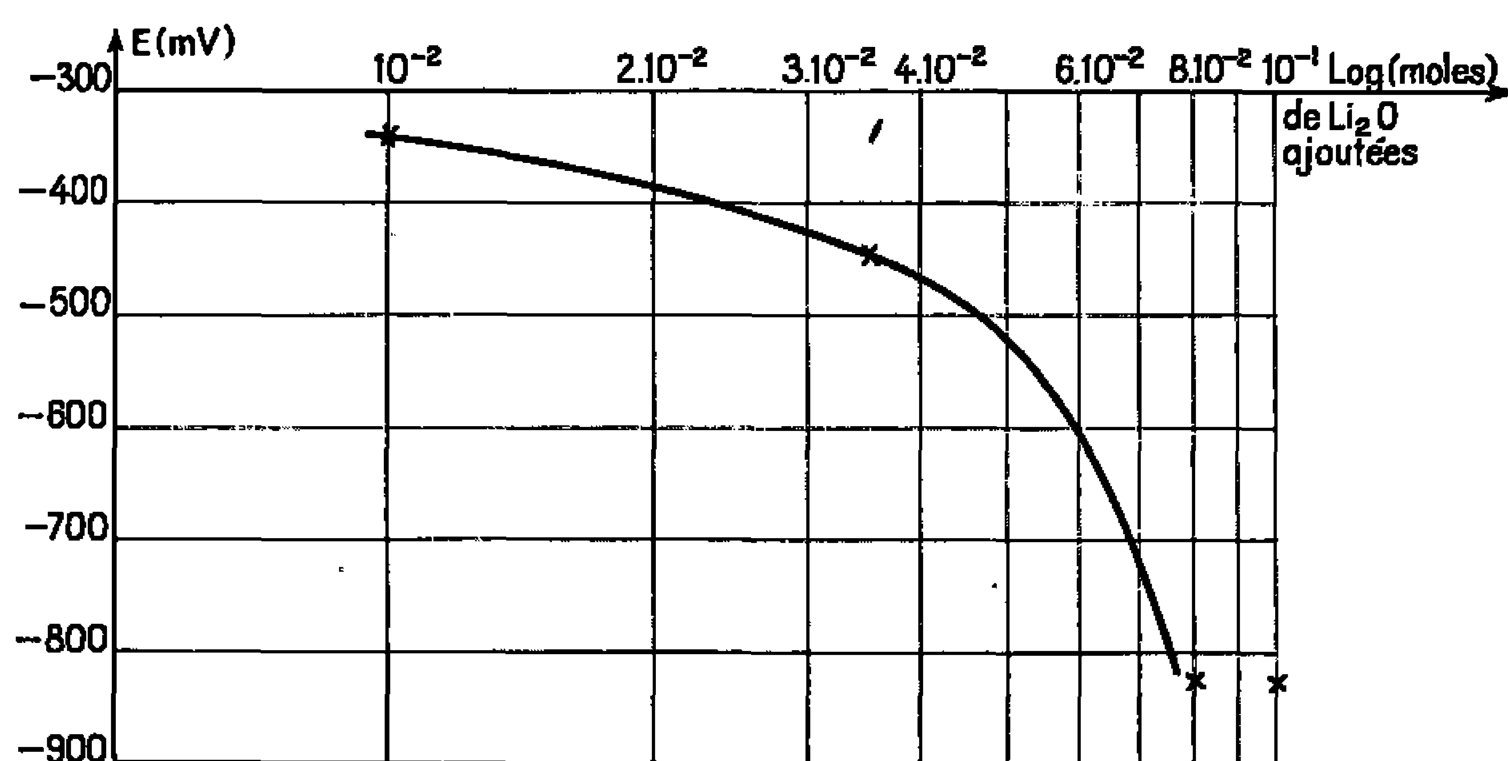


Fig. 2.

du milieu en SO_3. Les potentiels relevés —900 et 550 mV s'établissent rapidement et varient dans le sens indiqué par la relation de Nernst appliquée à la réaction



(3) $$O_2 + 4e \rightleftharpoons 2O^{2-}.$$

qui semble donc être rapide dans nos conditions expérimentales.

Le domaine d'acidité accessible expérimentalement dans l'eutectique considéré à 750°C, déduit de ces valeurs est égal à 14,4 unités de $p(O^{2-})$. En tenant compte du potentiel relevé en milieu neutre et égal à —200 mV,

nous avons calculé de deux façons différentes la constante de dissociation des sulfates K_{SO_4} pour les états de référence définis par des concentrations de 1 mole/litre en O^{2-} et en SO_3 :

$$P(K_{SO_4}) = p(O^{2-}) + p(SO_3) \simeq 16,5.$$

Nous avons ensuite exploré le domaine de $p(O^{2-})$; les figures 2 et 3 représentent les variations du potentiel à courant nul de l'électrode O_2/O^{2-}

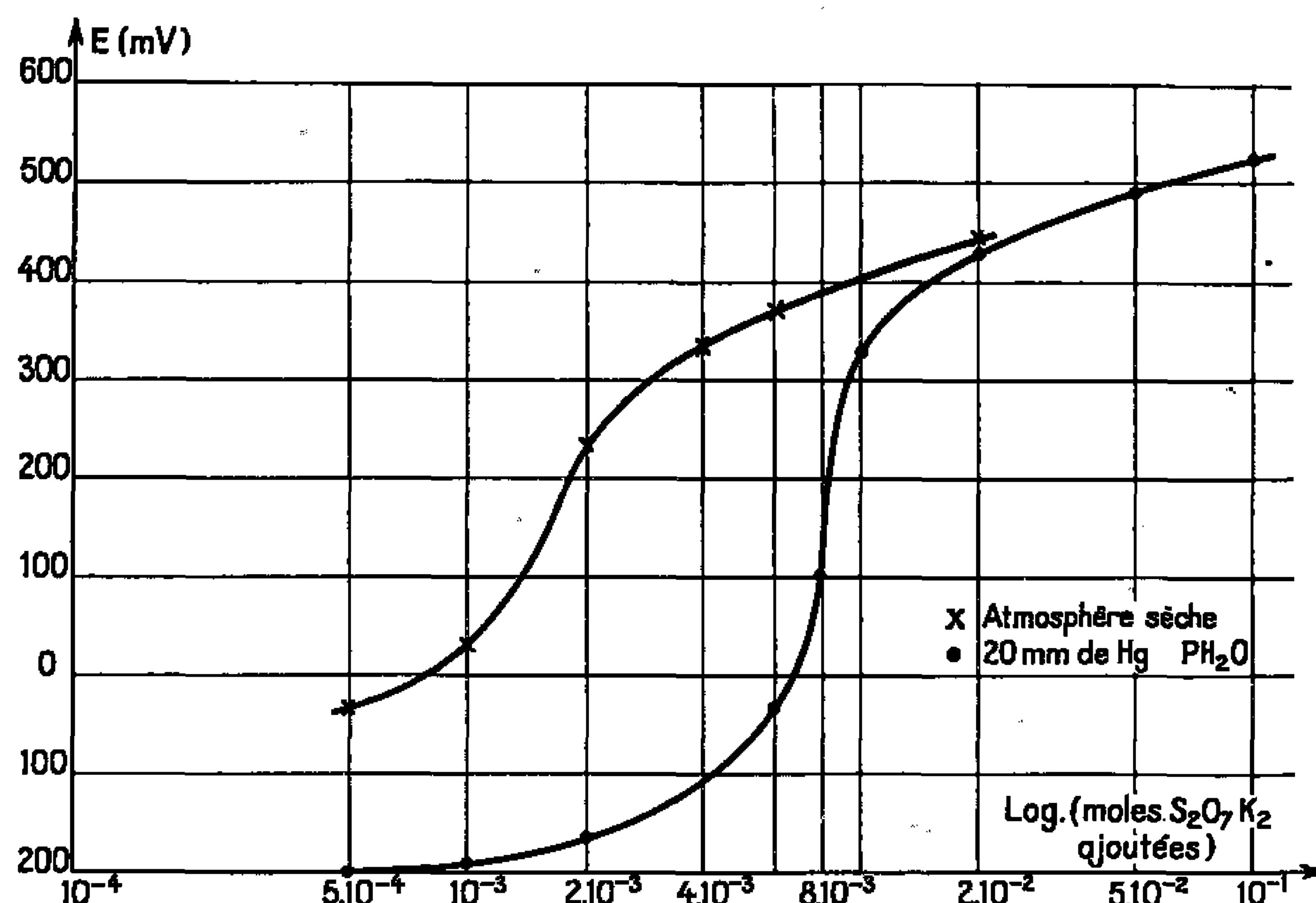


Fig. 3.

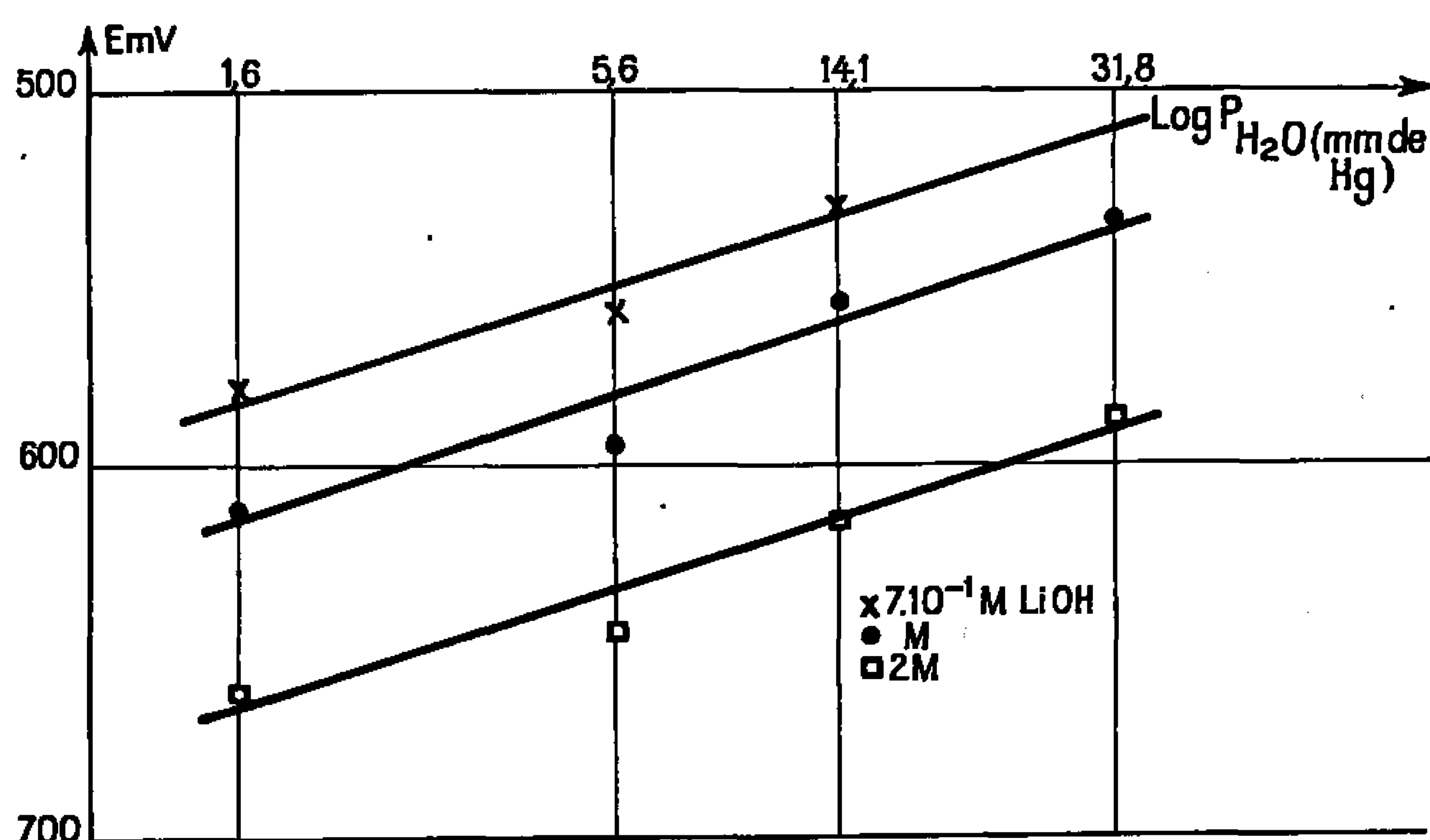
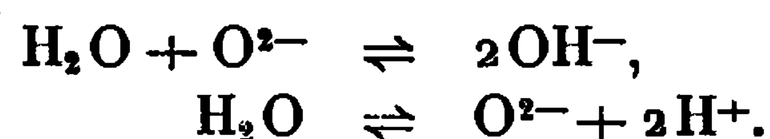


Fig. 4.

respectivement en milieu alcalin en fonction du logarithme de la concentration en moles par litre de Li_2O et en milieu acide en fonction du logarithme de la concentration en moles par litre de pyrosulfate. Dans les deux cas la loi reliant le potentiel à la concentration de réactif ajouté n'est pas linéaire. Ceci implique que l'équilibre (2) n'intervient pas seul dans la fixation du $p(O^{2-})$. Or nous avons pu constater que l'eau avait

une influence notable sur la valeur des potentiels, se comportant comme un acide en milieu basique et *vice versa* selon les équilibres



$$H_2O + O^{2-} \rightleftharpoons 2\,OH^-,$$
$$H_2O \rightleftharpoons O^{2-} + 2\,H^+.$$

La figure 4 indique les potentiels à courant nul en fonction du logarithme de la pression partielle de vapeur d'eau pour différentes concentrations de LiOH ajouté. Qualitativement les courbes correspondantes sont des droites parallèles et se placent l'une par rapport à l'autre conformément à la théorie. Toutefois de nombreuses difficultés expérimentales liées aux électrodes de référence ne permettent d'accorder à cette série d'essais qu'une valeur qualitative, excluant la possibilité de calcul des pK de l'eau.

(*) Séance du 16 octobre 1967.
(1) Avec la collaboration de Mlle Dupouy.
(2) J. Dubois, *Thèse*, Paris, 1964 (*Annales de Chimie*, 10, nos 3-4, 1965, p. 145-186).
(3) N. Busson, S. Palous, R. Buvet et J. Millet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6097.
(4) N. Busson, S. Palous, R. Buvet et J. Millet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 720.
(5) N. Busson, S. Palous, R. Buvet et J. Millet, *Electrochemica Acta* (sous presse).

(*Électricité de France, Direction des Études et Recherches,*
Service du Matériel électrique,
12, *place des États-Unis, Paris,* 16e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de la structure métallographique d'un alliage à l'aide d'une décharge d'une batterie de condensateurs.* Note (*) de M. CLAUDE TRICHÉ, présentée par M. Paul Pascal.

On met en évidence la structure métallographique d'un alliage en utilisant une seule décharge d'une batterie de condensateurs. La décharge s'effectue entre l'extrémité d'une électrode quelconque, arrondie ou pointue, et la surface polie de l'alliage recouverte d'une goutte d'électrolyte.

Dans une Note précédente, H. Triché, G. Pitet et G. Ferré (1) ont montré qu'on révèle la structure métallographique d'un alliage en utilisant une décharge haute fréquence, la surface à étudier étant recouverte d'une goutte d'électrolyte. Or la décharge d'un condensateur possède une propriété qui la rapproche de la haute fréquence, c'est l'effet de peau. Dans l'étude des fils explosés, on a montré que le courant ne pénètre pas à l'intérieur du conducteur (formation d'onduloïdes, amincissement progressif en fonction du temps) (2). On peut donc espérer que dans certaines conditions on pourra révéler la structure à l'aide d'une décharge d'une batterie de condensateurs. Nous avons utilisé un châssis d'alimentation construit par « la Verrerie Scientifique ». Il permet de faire varier la tension de 0 à 1000 V, la capacité étant de 2 mF.

Après chaque décharge on peut calculer l'énergie dépensée, en tenant compte de la tension résiduelle.

La surface à étudier est polie, disposée horizontalement, on y dépose une goutte d'électrolyte. L'électrode supérieure dont la nature importe peu est abaissée lorsque les condensateurs sont chargés à 450 V. La décharge se produit lorsque l'électrode supérieure est presque en contact avec l'électrolyte. Si l'électrode inférieure est reliée au pôle positif, on observe alors la structure. Si la surface polie est reliée au pôle négatif, il ne se produit aucune attaque. Cette expérience montre qu'une décharge rapide donne les mêmes résultats qu'une décharge haute fréquence. L'examen à l'oscilloscope montre que la décharge est non oscillante et amortie.

Nous avons recommencé la même expérience, mais en prenant comme électrode supérieure positive un alliage poli, l'électrode inférieure négative est également polie et l'on y dépose la goutte d'électrolyte. On charge la batterie à 450 V et l'on fait jaillir la décharge en abaissant l'électrode supérieure. On constate alors que la structure apparaît sur la surface de l'électrode supérieure tandis que l'électrode inférieure n'est pas attaquée.

On peut conclure que l'attaque métallographique a lieu sur la surface anodique. Il est tout naturel que l'attaque se produise sur l'anode alors que la goutte d'électrolyte est déposée sur la cathode car lorsqu'on amène en contact l'électrode supérieure avec la goutte celle-ci joue alors le même

rôle relativement aux deux électrodes. Les micrographies obtenues sont comparables à celles qui ont été reproduites dans la Note de H. Triché, G. Pitet et G. Ferré ([1]).

Conclusion. — Une décharge très rapide d'une puissante batterie de condensateurs à travers une goutte d'électrolyte révèle la structure métallographique d'un alliage à condition que la surface polie constitue l'anode. On peut donc conclure qu'il s'agit d'une attaque anodique et il semble plausible de supposer que l'attaque observée dans le cas d'une décharge haute fréquence soit due également à une attaque anodique.

(*) Séance du 6 novembre 1967.
([1]) H. Triché, G. Pitet et G. Ferré, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2105.
([2]) C. Triché, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 291-296.

(*Laboratoire de Spectrographie-Métallurgie, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Institut du Génie chimique, chemin de la Loge, Toulouse-Empalot, Haute-Garonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Fragilisation de solutions solides vanadium-oxygène par l'hydrogène à température ambiante : influence de la concentration en oxygène.* Note (*) de MM. Jacques Schmuck et Auguste Clauss, présentée par M. Georges Chaudron.

La fragilité du vanadium déformé en atmosphère d'hydrogène est caractérisée par le pourcentage de ruptures fragiles. Elle demeure nulle jusqu'à un seuil de concentration au-delà duquel elle croît rapidement en fonction de la teneur en oxygène dissous.

Lors d'une précédente étude nous avons mis en évidence une fragilité anormale du vanadium lorsqu'il subit une déformation en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante [1]. Liée à la présence d'oxygène en solution solide dans le réseau du vanadium, cette fragilité se manifeste selon des modalités présentant certaines différences avec celles observées antérieurement dans le cas du tantale et du niobium [2]. La présente Note précise l'influence de la concentration en oxygène sur la capacité de déformation des solutions solides V-O en atmosphère d'hydrogène.

Le vanadium d'origine, de pureté égale à 99,8 %, se présente sous forme de fils polycristallins (6 800 grains/mm²) de 0,30 mm de diamètre. Le mode de préparation des solutions solides V-O de différentes concentrations, est résumé dans le tableau suivant :

	Vanadium échantillon n°						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Décontamination							
(1200°, 5.10^{-6} mm Hg) (mn).....	8	8	8	8	8	8	8
Recuit sous O_2							
(1010°, 4.10^{-5} mm Hg) (mn).....	0	10	20	30	35	40	45
Homogénéisation							
(1010°, 5.10^{-6} mm Hg) (mn).....	60	50	40	30	30	30	30
Teneur en oxygène (% at.)......	0,71	1,18	1,49	1,82	2,13	2,32	2,37

Les teneurs résiduelles en interstitiels, autres que l'oxygène, déterminées après extraction par fusion sous vide, sont : hydrogène, 10.10^{-6}; carbone, 400.10^{-6}; azote, 500.10^{-6}. La mise en solution solide de l'oxygène est vérifiée par la mesure du frottement interne (pic de Snoek, Q^{-1}). L'étalonnage de la hauteur du maximum du pic caractéristique en fonction de la teneur en oxygène (*fig.* 1), déterminée également par gravimétrie, conduit à la relation linéaire suivante : $\% \text{ O at.} = (0{,}038 \pm 0{,}001)\, Q^{-1}_{max}$.

L'examen métallographique et l'analyse radiocristallographique ne révèlent aucune trace d'oxyde. La valeur *a* du paramètre de maille croît linéairement en fonction de la concentration en oxygène (*fig.* 1) ; les valeurs

trouvées sont en bon accord avec celles données par Bradford et Carlson ([3]). En outre, la limite élastique supérieure E augmente régulièrement en fonction de la teneur en oxygène (*fig.* 1).

Les essais de traction ont été effectués à une vitesse d'étirage constante de 66 mm/mn correspondant, pour une longueur utile de 10 mm des échantillons, à une vitesse de déformation réelle de $1,1.10^{-1}\,s^{-1}$. Ces essais ont été réalisés à température ambiante, dans l'air et en atmosphère d'hydrogène, celle-ci étant obtenue par un jet de gaz dirigé sur l'échantillon. Nous considérerons l'allongement à la rupture, qui est une mesure

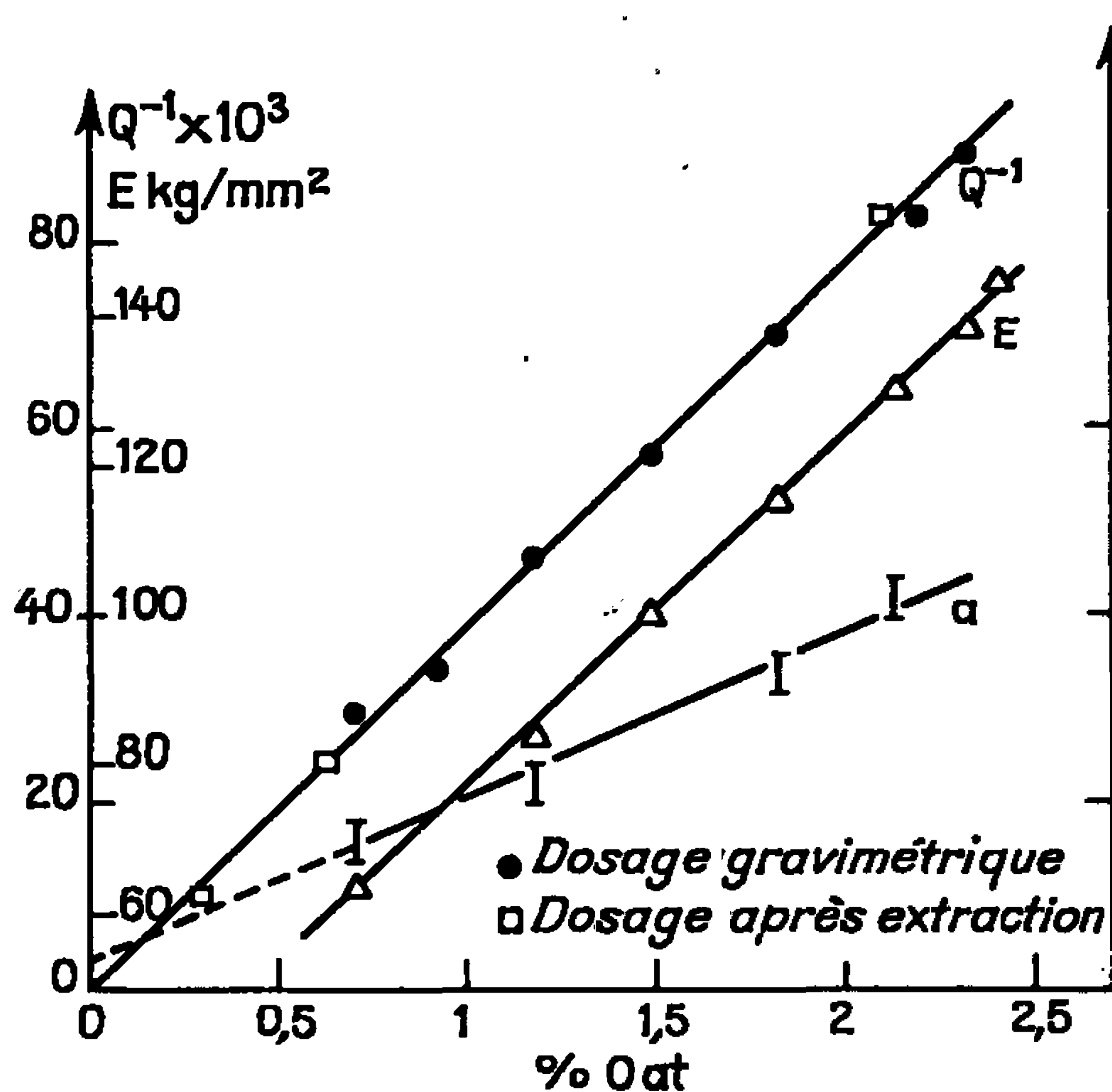


Fig. 1.

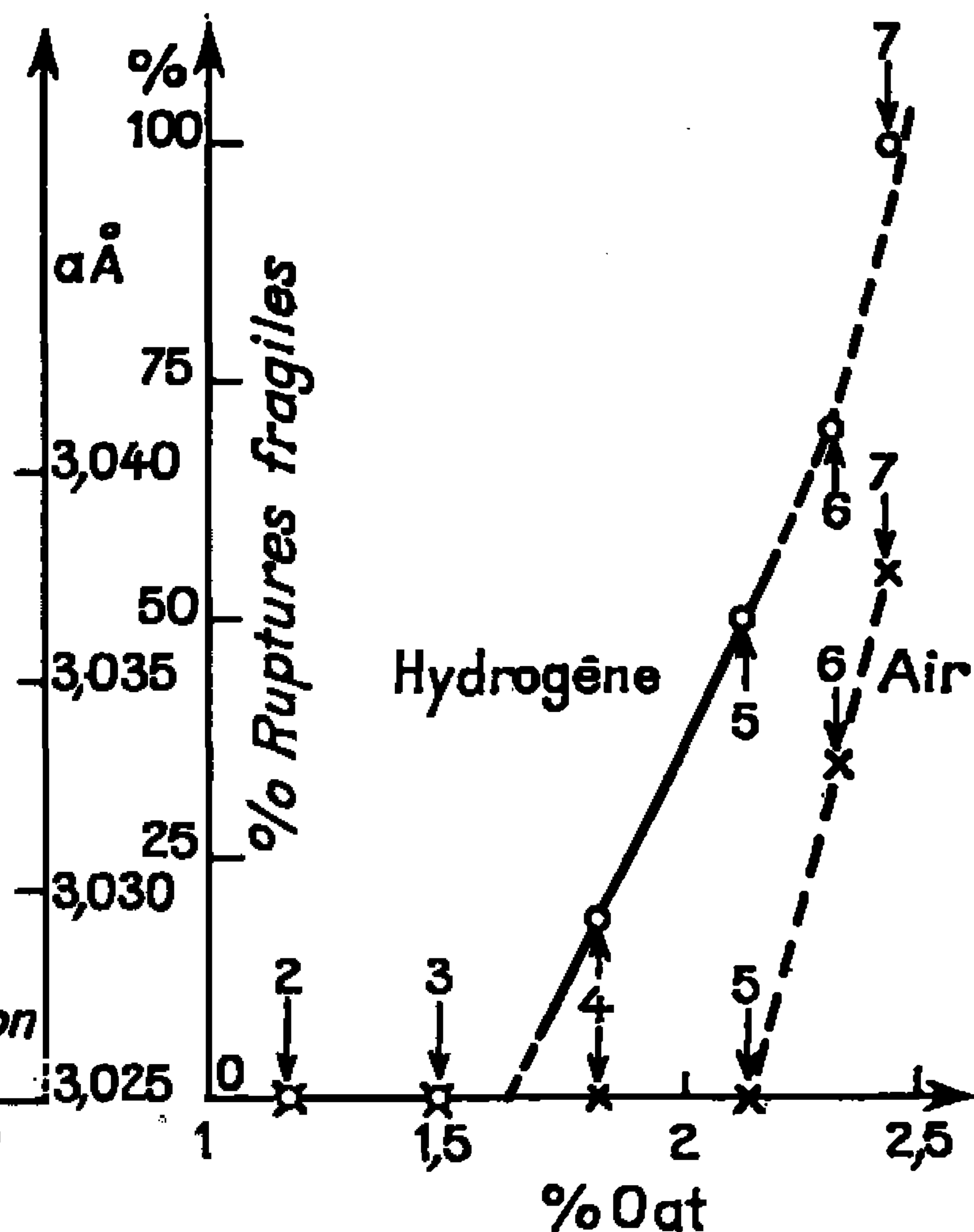


Fig. 3.

de la capacité de déformation de l'alliage, et préciserons le type de rupture observé.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes de fréquences cumulées en fonction des allongements à la rupture des différentes solutions solides V-O étudiées. L'examen des courbes correspondant aux essais effectués dans l'air montre que les allongements des échantillons 1 à 5 sont groupés autour d'une valeur moyenne qui décroît légèrement lorsque la concentration en oxygène augmente. Dans le cas des échantillons 6 et 7, la distribution des allongements est bimodale : les éprouvettes présentent, en proportion croissante, une rupture du type fragile, sans striction; les valeurs des allongements sont alors plus faibles et plus dispersées. Ce comportement particulier, observé pour les échantillons les plus riches en oxygène, pourrait s'expliquer par le relèvement de la température de transition ductile-fragile au voisinage de la température ambiante, relèvement dû à la forte teneur en atomes interstitiels [([3]), ([4]), ([5])].

Les courbes correspondant aux essais de traction effectués en atmosphère d'hydrogène (*fig.* 2) permettent de distinguer trois cas :

1° Pour les échantillons 1, 2 et 3, dont la teneur en oxygène est relativement faible, les allongements à la rupture sont groupés. La valeur de l'allongement moyen est comparable à celle observée dans l'air et le mode de rupture est unique, de type ductile, avec striction prononcée : l'hydrogène est sans action fragilisante.

2° Pour les échantillons 7, à teneur en oxygène la plus élevée, les allongements à la rupture sont faibles et le mode de rupture est toujours du type fragile, transgranulaire, sans striction : l'action fragilisante de l'hydrogène est très nette.

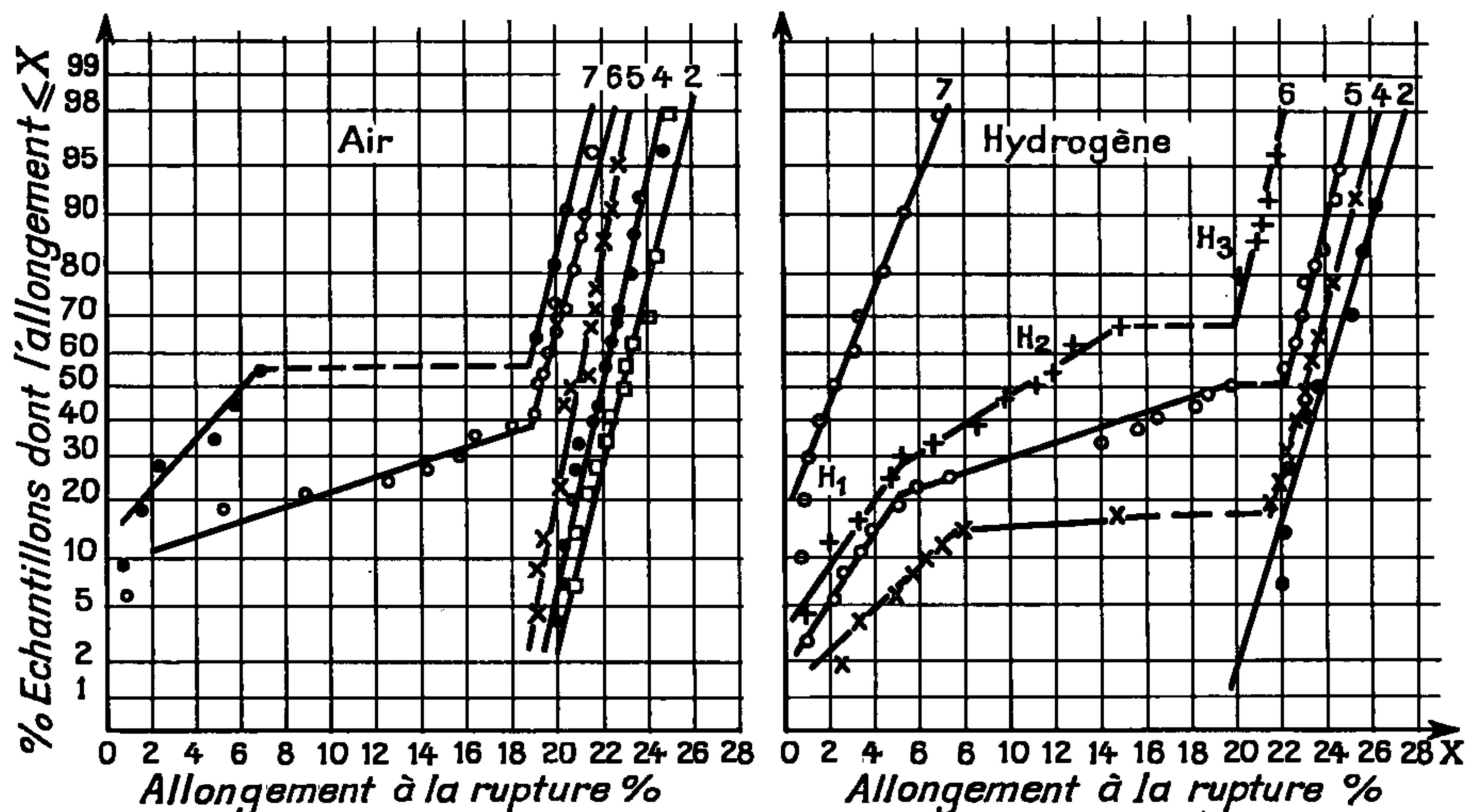


Fig. 2.

3° Dans un domaine intermédiaire de concentrations en oxygène (échantillons 4, 5 et 6) la distribution des allongements à la rupture semble trimodale, l'importance relative des trois classes variant en fonction de la teneur en oxygène :

— les échantillons des classes H_3 présentent les mêmes caractéristiques que les échantillons à faible concentration en oxygène correspondant au premier cas : allongement important, rupture de type ductile;

— les échantillons des classes H_1 et H_2 présentent, au contraire, un allongement faible et leur rupture est du type fragile, transgranulaire, sans striction. Ces deux classes se situent de part et d'autre d'un allongement correspondant approximativement à l'extrémité de la zone de déformation hétérogène consécutive à la limite élastique.

Notons enfin que l'allongement moyen des échantillons qui se sont rompus de façon ductile dans l'hydrogène est toujours légèrement supérieur

à l'allongement moyen des échantillons correspondants rompus dans l'air, la différence étant de l'ordre de 1 % en valeur absolue. Cet écart est lié aux conditions expérimentales de l'essai de traction qui est effectué dans un courant d'hydrogène. En effet, des éprouvettes identiques, rompues sous un jet de gaz différent (azote ou air), présentent le même allongement supplémentaire. L'étude des courbes de traction rationnelles permet de préciser que le taux d'écrouissage subit conjointement une faible augmentation qui pourrait résulter d'un léger abaissement de la température de l'éprouvette lorsque l'essai est effectué en atmosphère dynamique.

Il résulte de cette étude que la fragilité du vanadium en atmosphère d'hydrogène, mise en évidence antérieurement, est fonction de la concentration en oxygène dissous. Si nous caractérisons la fragilité par le pourcentage de ruptures de type fragile (*fig.* 3), en groupant les essais des classes H_1 et H_2, nous constatons que l'effet de l'hydrogène se manifeste de façon croissante lorsque la teneur en oxygène augmente (échantillons 4, 5, 6 et 7); le seuil d'apparition de la fragilité se situe vers 1,65 % O at. pour la vitesse de déformation considérée égale à $1{,}1.10^{-1}\,s^{-1}$. La fragilité intrinsèque observée pour certains échantillons 6 et 7 ne permet plus de déterminer, pour ces concentrations élevées en oxygène, l'influence propre de l'hydrogène.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) J. Schmuck et A. Clauss, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1852.

(2) A. Clauss et H. Forestier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614. — A. Clauss, *Thèses Sciences*, Strasbourg, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 276. — A. Clauss et R. Kieger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4429; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 64, n° 2, 1967, p. 195; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 664.

(3) S. A. Bradford et O. N. Carlson, *Trans. A. S. M.*, 55, 1962, p. 169.

(4) A. L. Eustice et O. N. Carlson, *Trans. Metal Soc. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 238.

(5) E. A. Loria, *J. Less Common Metals*, 10, 1966, p. 296.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,*
Laboratoire de Physicochimie des Solides,
1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence du vieillissement après précontrainte sur la limite d'accommodation de l'acier austenitique au* Cr-Ni *de type* 18.10.

Note (*) de Mme **Élisabeth Plénard** et M. **Satoshi Nishijima**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les précontraintes augmentent la limite d'accommodation des aciers austenitiques au Cr-Ni de type 18.10. Cette amélioration n'est définitive que si les précontraintes sont appliquées pendant une durée suffisante. Ce phénomène est en relation avec des modifications structurales de certains grains d'austenite. La limite d'élasticité conventionnelle ne reflète pas ces modifications de comportement.

Les précontraintes actives augmentent à la fois la limite d'accommodation [(1), (2)] et la limite d'élasticité conventionnelle des aciers au Cr-Ni de type 18.10 à bas carbone (0,02 %). Par exemple sous l'action de précontraintes respectivement égales à 32 et 55 daN/mm², appliquées quelques secondes, la limite d'accommodation passe de 12 daN/mm² sur métal vierge à 23 et 41 daN/mm² (*fig.* 2). Dans les mêmes conditions la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % passe de 17 à 32 et 55 daN/mm².

Toutefois, l'augmentation de limite d'élasticité dépend de la déformation résiduelle choisie pour la définir. En effet, la limite d'élasticité est déterminée géométriquement sur le diagramme expérimental contrainte-déformation du métal vierge. Ce diagramme, incurvé dès l'origine, présente un changement d'orientation pour des contraintes comprises entre 14 et 18 daN/mm² (valeurs rationnelles); il apparaît donc composé de deux parties reliées entre elles par une zone de courbure prononcée (*fig.* 1 *a*). Il est connu [(3), (4)] que l'étendue de la première partie du diagramme contrainte-déformation augmente considérablement sous l'action de précontraintes. Mais un examen approfondi nous a montré que les diagrammes de forme incurvée obtenus avant et après précontraintes sont superposables jusqu'à une certaine contrainte égale à celle qui limite la première partie du diagramme du métal vierge (*fig.* 1 *b*). Il est donc inexact de dire que la limite d'élasticité est *toujours* relevée par les précontraintes. Il n'en est ainsi que si la déformation résiduelle choisie pour définir la limite d'élasticité conventionnelle se trouve dans la deuxième partie du diagramme obtenu sur métal vierge.

Selon la durée d'application des précontraintes, le vieillissement ultérieur affecte différemment la limite d'accommodation et la limite d'élasticité. La limite d'accommodation diminue progressivement avec le temps alors que la limite d'élasticité reste inchangée (*fig.* 1 *c*). La considération de la seule limite d'élasticité apporte donc une information faussement optimiste sur l'amélioration du comportement mécanique réel après précontrainte, de pièces pouvant être sollicitées plusieurs fois.

Toutefois, l'amélioration de limite d'accommodation, observée immédiatement après l'action de précontraintes, peut être définitive si les

précontraintes sont maintenues ou répétées suffisamment longtemps (*fig.* 2 *d* et 2 *c*). Dans ces conditions la limite d'élasticité reste inchangée *a fortiori*.

Nous avons essayé d'interpréter ces observations.

On sait que pour l'acier étudié [(5), (6)], et sous l'action de contraintes suffisantes, il se produit des transformations $\gamma \rightarrow \alpha$ le long des lignes de glissement. Nous avons constaté que la quantité de phase α formée, dépend uniquement de l'intensité des précontraintes et non de leur durée de maintien, ni de celle du repos ultérieur. La formation de phase α ne peut donc pas être à l'origine de modifications de limite d'accommodation.

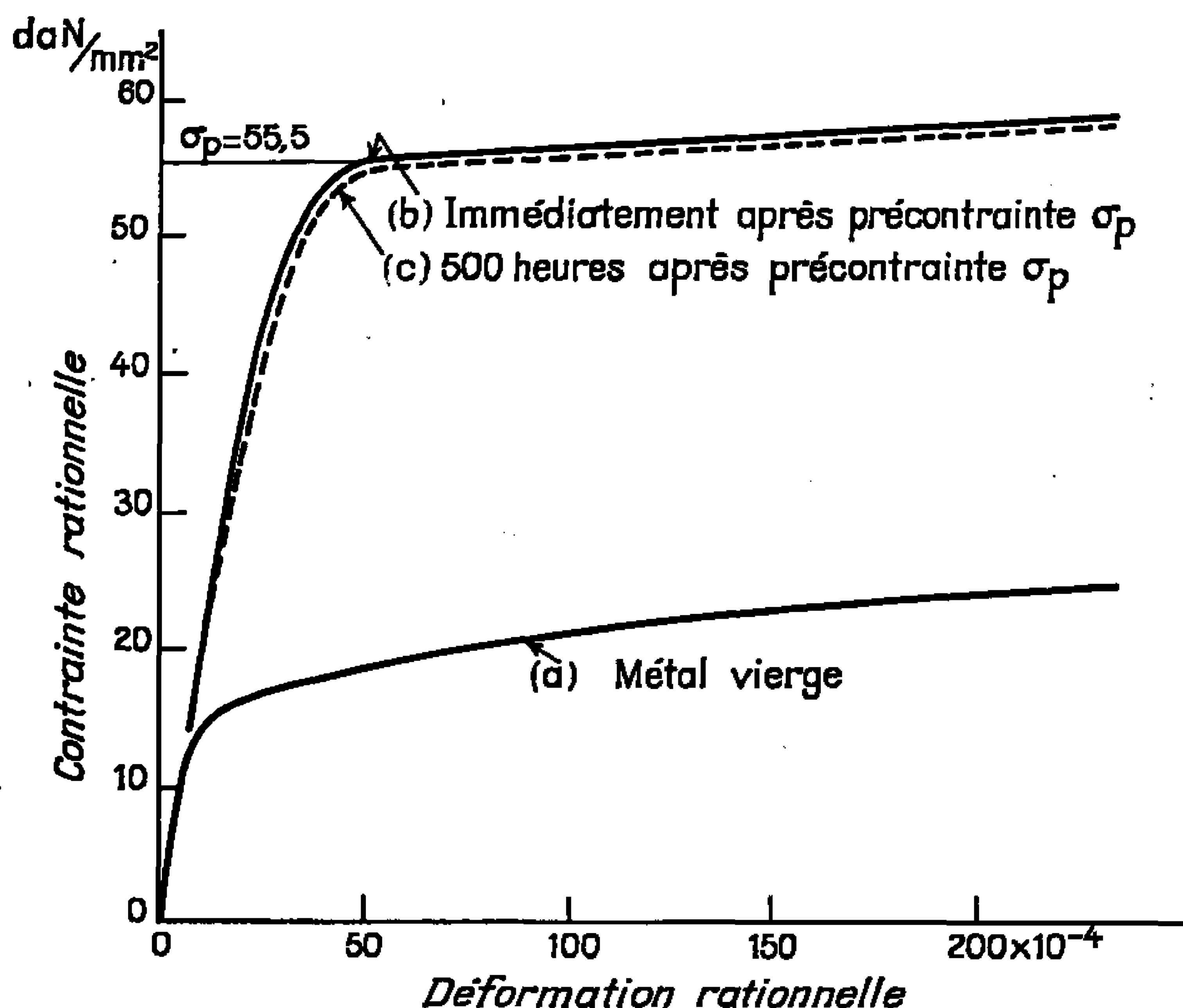


Fig. 1. — Diagramme contrainte-déformation.

Cependant la présence de cette phase joue vraisemblablement un rôle renforçateur de la phase γ initiale, d'où les modifications de forme du diagramme contrainte-déformation.

Par contre, la limite d'accommodation paraît liée à des phénomènes se produisant dans certains grains d'austénitc. En effet, la structure micrographique des échantillons précontraints, comporte deux sortes de grains (*fig.* 3) : les uns, transformés, renferment une quantité plus ou moins importante de phase α, les autres inchangés, présentent une microdureté nettement inférieure à celle des grains transformés (*fig.* 3 *a*). Lorsque la précontrainte est maintenue, la microdureté des grains inchangés croît et rejoint celle des grains transformés qui n'est d'ailleurs pas affectée par le maintien de la précontrainte (*fig.* 3 *b*). Les variations de limite d'accommodation paraissent liées à celles des microduretés des grains inchangés.

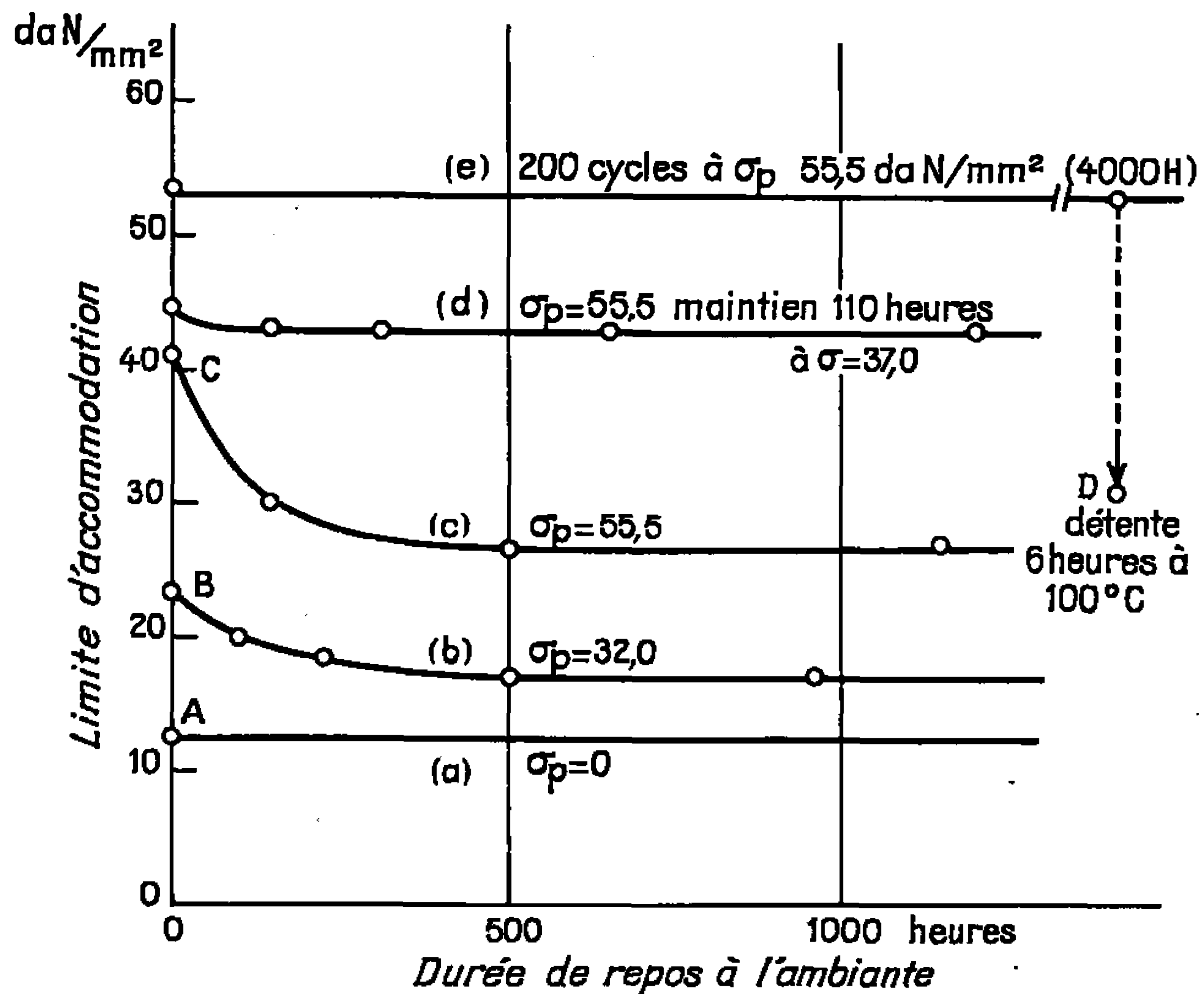


Fig. 2. — Évolution de la limite d'accommodation au cours du repos suivant l'action de précontraintes.

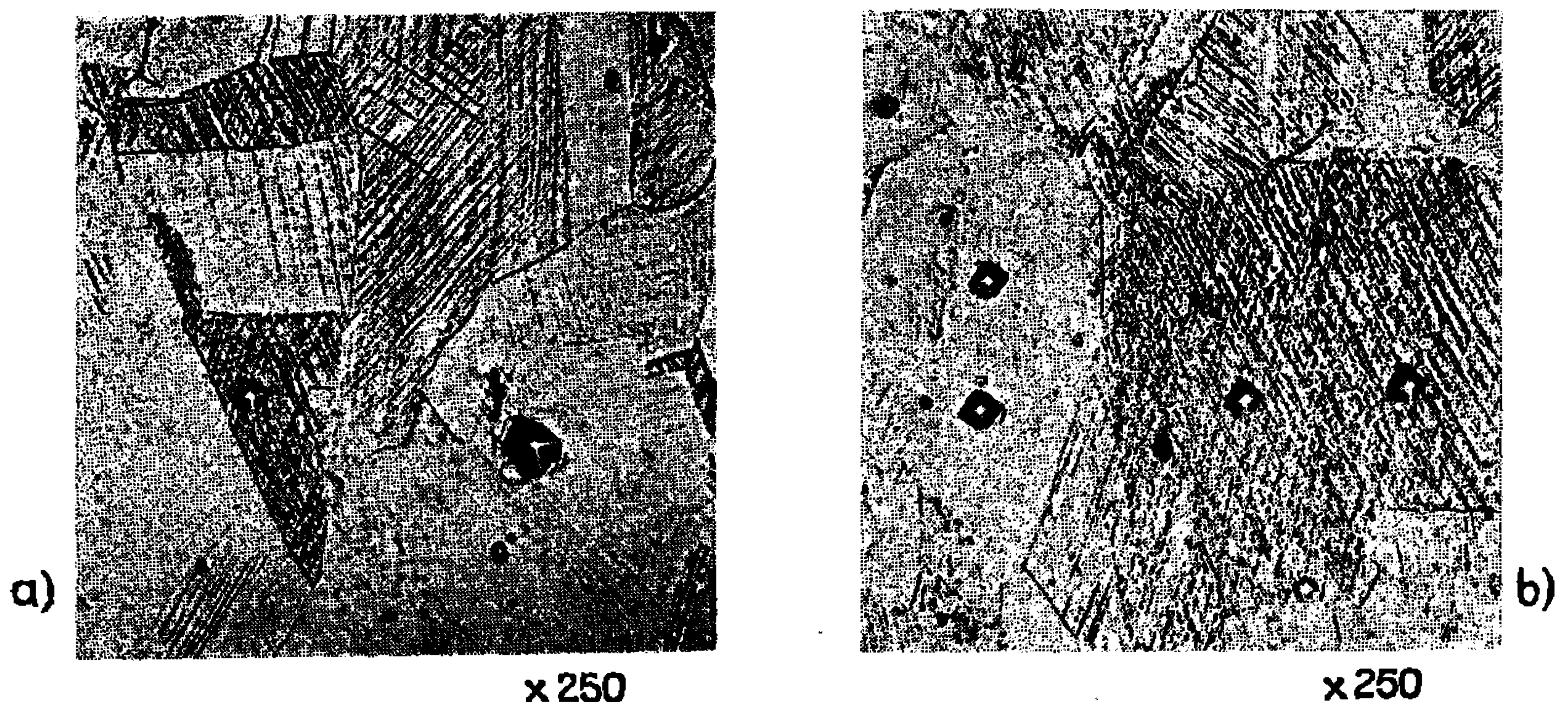


Fig. 3. — Micrographies après précontrainte de 56 daN/mm² appliquée : (*a*) 1 mn; (*b*) 2 h.

Sous l'effet de traitements thermiques de détente; la limite d'accommodation et la microdureté des grains inchangés, retrouvent une valeur intermédiaire entre celle du métal vierge et celle du métal longuement précontraint (*voir* point D, *fig.* 2). Ce fait laisse supposer l'intervention des dislocations susceptibles d'être partiellement libérées par un apport d'énergie thermique, aussi bien dans les grains inchangés que transformés. Toutefois, au cours du repos à la température ambiante, ces dislocations resteraient bloquées en plus grand nombre dans les grains transformés en raison de la présence de phase α et éventuellement de précipités sub-

microscopiques de carbures déjà signalés par B. Jaoul ([5]). Ces carbures seraient d'ailleurs plus nombreux dans les grains transformés en raison de la teneur plus élevée en carbone de l'austenite résiduelle. Pour expliquer l'augmentation, au cours du maintien de la contrainte, de la microdureté des grains inchangés, il faudrait admettre que ces précipitations continuent à se faire sous l'action de la contrainte maintenue constante.

Contrairement à la limite d'élasticité, la limite d'accommodation apparaît comme un critère sensible de certaines modifications structurales de l'acier étudié. Cette dernière caractéristique est fortement améliorée par l'action de précontraintes actives mais l'amélioration n'est définitive que si les précontraintes agissent suffisamment longtemps.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) E. Plénard et J. Plessier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 732.
(2) E. Plénard et J. Boutault, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 487.
(3) R. Tricot, *Chaudronnerie-Tôlerie*, février 1966, p. 21.
(4) R. Castro et J.-J. de Cadenet, *Rev. Métal.*, octobre 1966, p. 803.
(5) B. Jaoul, *Rev. Métal.*, octobre 1958, p. 976.
(6) P. Bastien et G. Stora, *Comptes rendus*, 244, 1955, p. 2613.

(*Laboratoire du Centre technique des Industries de la Fonderie, 44, avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du cyclopentadiène et de divers monomères éthyléniques amorcée par l'hexachloroantimoniate de triphénylméthyle.* Note (*) de MM. **Georges Sauvet**, **Jean-Pierre Vairon** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation à basse température du *p*-méthoxystyrolène, du cyclopentadiène, de l'α-méthylstyrolène et de l'indène, amorcée par l'hexachloroantimoniate de triphénylméthyle en solution dans le chlorure de méthylène, a donné de hauts polymères. L'influence de différents facteurs sur la polymérisation du cyclopentadiène a été particulièrement étudiée.

Depuis quelques années, la polymérisation du tétrahydrofuranne par les sels à carbocation stable a suscité beaucoup d'intérêt [(1), (2), (3)]. En revanche, l'utilisation de ces sels comme agents d'amorçage de la polymérisation de monomères éthyléniques a été peu étudiée et a donné seulement des polymères de très bas poids moléculaires. La polymérisation du styrolène a été signalée dans le cas de l'amorçage par des complexes chlorure de triphénylméthyle-chlorure stannique (4) et chlorure de triphénylméthyle-chlorure mercurique (5), et celle de l'éther isobutylvinylique dans le cas du complexe chlorure de triphénylméthyle-pentachlorure d'antimoine (6). Nous avons utilisé ce dernier sel pour la polymérisation de différents monomères éthyléniques dans des conditions qui nous semblaient plus favorables à l'obtention de masses moléculaires élevées, c'est-à-dire à basse température et dans un solvant polaire, le chlorure de méthylène.

Polymérisation de monomères éthyléniques. — Nous avons effectué dans des conditions comparables une série de polymérisations de divers monomères éthyléniques (tableau I).

Les résultats sont compatibles avec l'ordre des réactivités observé habituellement avec ces monomères, et l'on obtient des masses moléculaires beaucoup plus élevées que celles obtenues dans les travaux précédents [(4), (5), (6)].

Tableau I.

Température : — 70°; durée de polymérisation : 2 h; concentration initiale en amorceur $\varphi_3 CSbCl_6$: 0,87.10^{-3} mole.l^{-1}; $[M]_0$, concentration initiale en monomère.

Monomère.	$[M]_0$ (mole.l^{-1}).	Rdt (%).	$[\eta]$ (dl/g).	$\overline{DP}_n$ osmométrique.
p-méthoxystyrolène	0,335	91	2,3	2 720
Cyclopentadiène	0,382	48,7	0,56	770
α-méthylstyrolène	0,349	28,3	0,34	470
Indène	0,384	7,1	0,18	240
Styrolène	0,384	2,1	—	107

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA POLYMÉRISATION DU CYCLOPENTADIÈNE. — Le cyclopentadiène a donné un polymère entièrement soluble, de masse moléculaire élevée, et nous avons entrepris avec ce monomère une étude plus détaillée.

1. *Influence des conditions opératoires sur la cinétique de polymérisation.* — *Influence de la température :* En faisant varier la température de polymérisation de — 70 à + 20°, nous avons observé que le taux de conversion passe par un maximum vers — 35°, tandis que la masse moléculaire moyenne en nombre ($\overline{M}_n$) décroît régulièrement de 120 000 à 10 000. Il faut noter que pour les températures comprises entre — 70 et — 35°, le polymère précipite partiellement en cours de réaction.

Influence de la durée de polymérisation : A — 70°, le rendement croît lentement et de façon linéaire. On atteint 75 % de conversion après 7 h 30 mn de réaction. A — 30°, le rendement croît beaucoup plus vite, mais atteint en 2 h une valeur limite de l'ordre de 45 %. Dans les deux cas, $\overline{M}_n$ passe par un maximum pour une conversion d'environ 20 %.

Influence de la concentration en monomère : Pour une même durée de réaction, la conversion croît normalement avec la concentration initiale en monomère $[M]_0$. Lorsque $[M]_0$ est supérieure à 1 mole/l, la conversion tend toutefois vers les valeurs limites de 70 % à — 70° et de 50 % à — 30°. A ces deux températures, $\overline{M}_n$ croît régulièrement avec la concentration en monomère, et atteint 106 000 pour $[M]_0 = 0,97$ mole.l^{-1} à — 70° (5 h de réaction).

Influence de la concentration en amorceur : Lorsqu'on augmente la concentration initiale $[C]_0$ en amorceur, le rendement croît fortement, et la masse moléculaire décroît sensiblement ($\overline{M}_n$ varie de 106 000 à 79 000 quand $[C]_0$ passe de $0,4.10^{-3}$ à 2.10^{-3} mole.l^{-1}, à — 70°, après 5 h de réaction).

2. *Étude de la réaction d'amorçage.* — L'hexachloroantimoniate de triphénylméthyle est très soluble dans le chlorure de méthylène. Il présente un spectre électronique caractéristique du carbocation triphénylméthyle. Les coefficients d'extinction molaire apparents que nous avons mesurés pour les deux maximums à 410 et 435 mμ sont égaux respectivement à 35 850 et à 35 500 l.mole^{-1}.cm^{-1}, à la température ambiante. Ces valeurs sont très proches de celles rapportées dans la littérature [7] pour le spectre de triphénylméthylcarbinol dans l'acide sulfurique concentré.

Nous avons effectué des polymérisations dans un appareil conçu au laboratoire pour étudier les spectres électroniques à basse température, et nous avons ainsi pu suivre la décroissance du pic du carbocation triphénylméthyle lors de l'amorçage à différentes températures. Nous avons trouvé que la vitesse de réaction était du premier ordre par rapport à l'amorceur et que cette vitesse était environ 100 fois plus lente à — 30° qu'à + 20°. A la température ambiante, avec $[C]_0 = 10^{-3}$ mole.l^{-1} et

$[M]_0 = 0{,}24$ mole.l^{-1}, l'amorceur est entièrement consommé en quelques minutes, alors qu'à — 30°, la consommation est encore inférieure à 50 % au bout de 2 h. A — 70°, la vitesse de réaction est si faible que 6 % seulement de l'amorceur disparaissent en 3 h.

3. *Discussion.* — Les résultats expérimentaux ne permettent pas encore de proposer un mécanisme réactionnel complet. Nous avons cependant vérifié que l'action de l'hexachloroantimoniate de triphénylméthyle était tout à fait différente de celle du pentachlorure d'antimoine seul ou du pentachlorure d'antimoine en présence d'acide chlorhydrique ($SbCl_5$, HCl ou $H^+SbCl_6^-$). En effet, $SbCl_5$ et $SbCl_5$, HCl amorcent la polymérisation du cyclopentadiène à — 30°, mais dans des conditions identiques aux polymérisations par φ_3CSbCl_6, le nombre de centres actifs formés est beaucoup plus faible (rendement très inférieur, masse moléculaire plus élevée).

D'autre part, il est intéressant de noter que la valeur de $\overline{M}_n$ théorique, qu'on peut déterminer à partir du rendement et de la quantité d'amorceur consommée, est assez voisine de la masse moléculaire osmométrique dans les premiers temps de la réaction. L'écart grandit ensuite car la polydispersité du système augmente alors que notre mode de récupération du polymère par précipitation élimine les oligomères (tableau II).

TABLEAU II.

$[M]_0 = 0{,}7$ mole.l^{-1}; $[C]_0 = 0{,}87.10^{-3}$ mole.l^{-1};
température : — 30°.

Temps de réaction (mn).	Rdt (%).	$\overline{M}_n$ osmométrique.	$\overline{M}_n$ théorique.
12	20	54 000	56 000
30	31,5	46 000	45 500
60	40,5	42 000	34 500
120	44	40 000	27 500

Il est vraisemblable que chaque molécule d'amorceur consommée donne naissance à une chaîne de polymère et que les réactions de transfert ne sont pas prépondérantes, ce qui paraît très différent des résultats obtenus dans le cas de l'éther isobutylvinylique ([6]). Il semblerait donc que, bien que nous ne puissions affirmer que l'amorçage se produise par fixation directe du carbocation triphénylméthyle sur la double liaison du monomère, cette hypothèse puisse être sérieusement envisagée dans notre cas. Nous avons constaté en outre que la vitesse d'amorçage décroissait fortement quand la température s'abaissait, mais que les centres actifs formés étaient beaucoup plus stables à basse température (la masse moléculaire et le rendement croissent alors régulièrement pendant plusieurs heures alors qu'aux plus hautes températures on observe rapidement un rendement limité). Nous supposons que la propagation s'effectue sur un

nombre de centres actifs croissant avec le temps. Un tel phénomène expliquerait alors le fait que la valeur de la masse moléculaire passe par un maximum en fonction du temps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les polymérisations ont été réalisées sous atmosphère d'azote sec, avec une bonne agitation. La solution d'amorceur est préparée par dissolution d'un poids connu de ce dernier dans du chlorure de méthylène sec. Cette solution est alors refroidie à la température de l'expérience et le monomère est rapidement introduit à la pipette.

Le chlorure de méthylène (« Matheson ») a été purifié par un long reflux sur anhydride phosphorique, puis distillé et conservé sur tamis moléculaire.

Les monomères, à l'exception du cyclopentadiène, ont été soigneusement distillés à la colonne à bande tournante. Le cyclopentadiène a été obtenu par craquage catalytique du dimère (« Merck ») préalablement distillé sous pression réduite. Il a toujours été rapidement redistillé sur sodium avant l'emploi.

L'amorceur a été préparé par la méthode indiquée par W. M. Pasika ([8]) et qui consiste à mélanger le chlorure de triphénylméthyle et le pentachlorure d'antimoine purifiés, tous deux en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le complexe, formé instantanément et quantitativement, est insoluble dans ce solvant. Après filtration et séchage, le solide jaune obtenu est redissous dans un minimum de chlorure de méthylène, puis reprécipité par addition lente d'hexane. Il est à nouveau filtré, puis séché. Le produit obtenu de cette manière est remarquablement stable (nous n'avons pas observé de variations du spectre ultraviolet après plusieurs mois).

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) C. E. H. BAWN, R. M. BELL et A. LEDWITH, *Polymer*, 6, 1965, p. 95.
(2) M. P. DREYFUSS, J. C. WESTFAHL et P. DREYFUSS, *Polymer Preprints*, Am. Chem. Soc. division of Polymer Chemistry, 7, septembre 1966, n° 2, p. 413.
(3) I. KUNTZ, *J. Pol. Sc.*, 5 A, 1967, p. 193.
(4) T. G. BONNER, J. M. CLAYTON et G. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1705.
(5) M. S. SAMBHI et F. E. TRELOAR, *J. Pol. Sc.*, B 3, 1965, p. 445.
(6) C. E. H. BAWN, C. FITZSIMMONS et A. LEDWITH, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 391.
(7) V. GOLD et B. W. V. HAWES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2102.
(8) W. M. PASIKA, *J. Pol. Sc.*, A 3, 1965, p. 4287.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

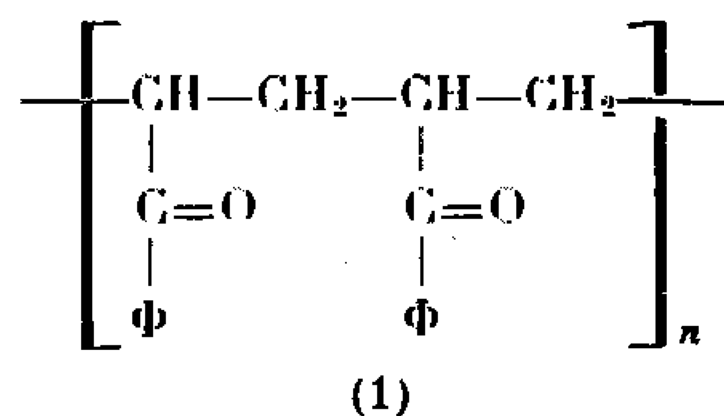
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de polymères avec motifs perchlorate de pyrylium dans la chaîne.* Note (*) de M. **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de la polyphénylvinyleétone avec le perchlorate de triphénylméthyle conduit à un nouveau polymère possédant les motifs perchlorate de diphényl-2.6 pyrylium disubstitué-3.5 par la chaîne de la macromolécule.

Nous avons déjà décrit la synthèse de plusieurs polymères fluorescents, possédant des cations pyrylium comme fonctions latérales [(1), (2)].

Le présent travail concerne l'obtention de polymères, dans lesquels les cations pyrylium se trouvent dans la chaîne de la macromolécule. Simalty-Siemiatycki (3) a montré la possibilité de formation de perchlorates de pyrylium par déshydrogénation de δ-dicétones sous l'action du cation triphénylméthyle.

Nous pouvons considérer la polyphénylvinylcétone comme une poly-δ-dicétone (1), ou au moins, comme un polymère possédant ces motifs, si l'enchaînement se fait également tête à tête, et queue à queue.



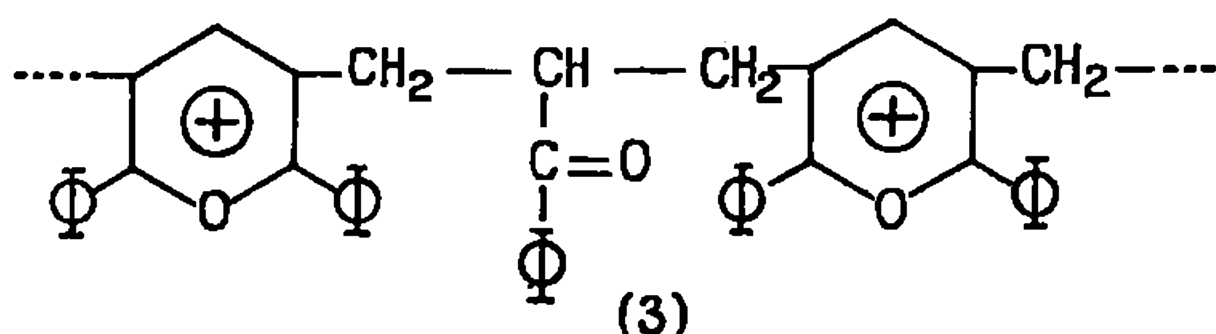
(1)

D'après le mécanisme de réaction proposé par Simalty-Siemiatycki [(3), (4)] l'action du cation triphénylméthyle sur une poly-δ-dicétone peut donner un nouveau polymère avec les motifs (2) suivant le schéma I.

Dans le cas de la polyphénylvinylcétone, l'obtention d'un polymère entièrement constitué de motifs (2) est pratiquement impossible. En effet, il existe deux facteurs qui peuvent empêcher la formation des cycles pyrylium.

En premier lieu, la possibilité de formation, pendant la polymérisation de la phénylvinylcétone, des liaisons tête à tête et queue à queue, c'est-à-dire, formation de γ- et ε-dicétones.

De plus, la réaction de formation des cations pyrylium peut se dérouler en laissant des motifs phénylvinylcétone séparés par les cycles pyrylium (3) :



(3)

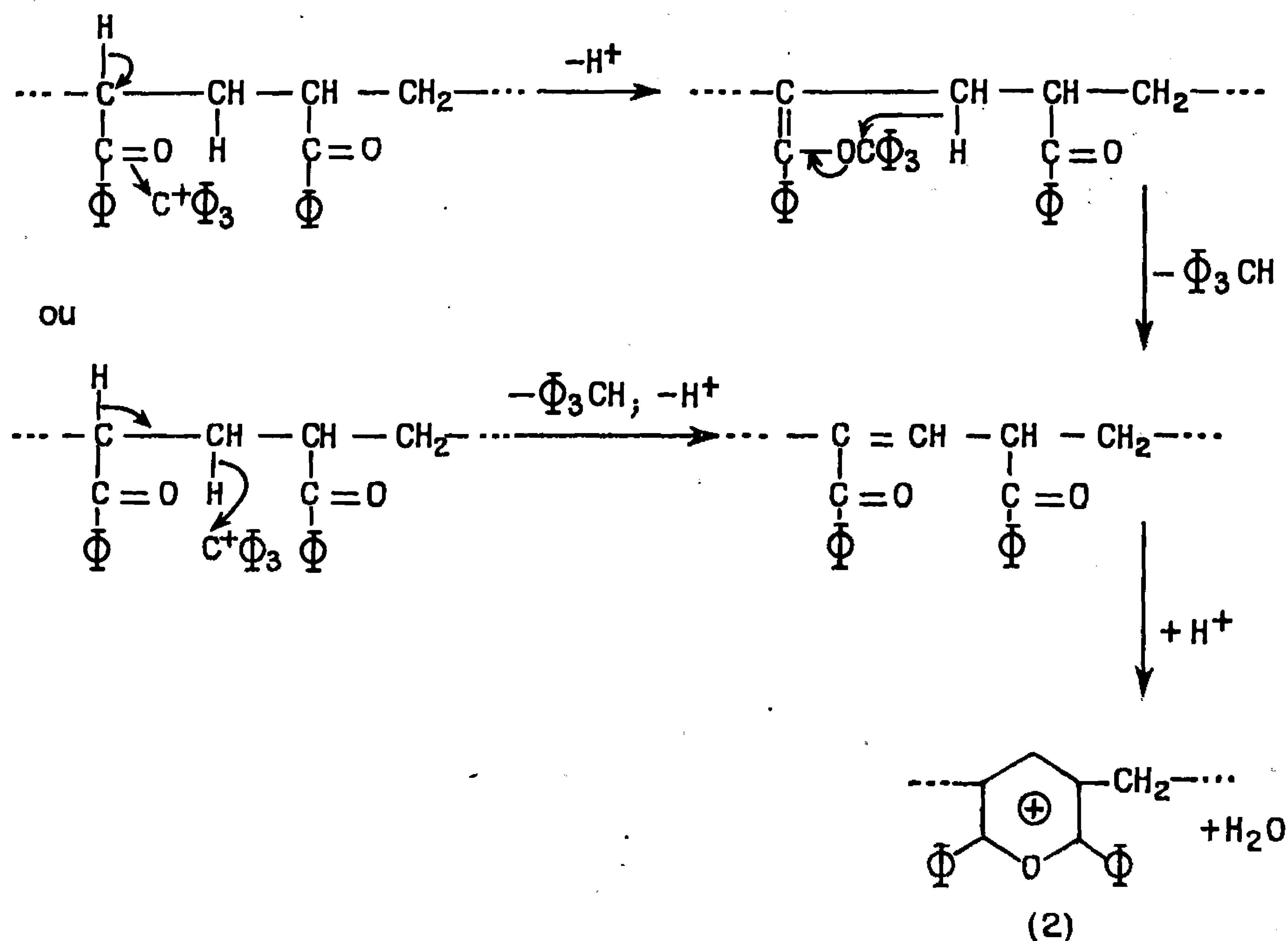
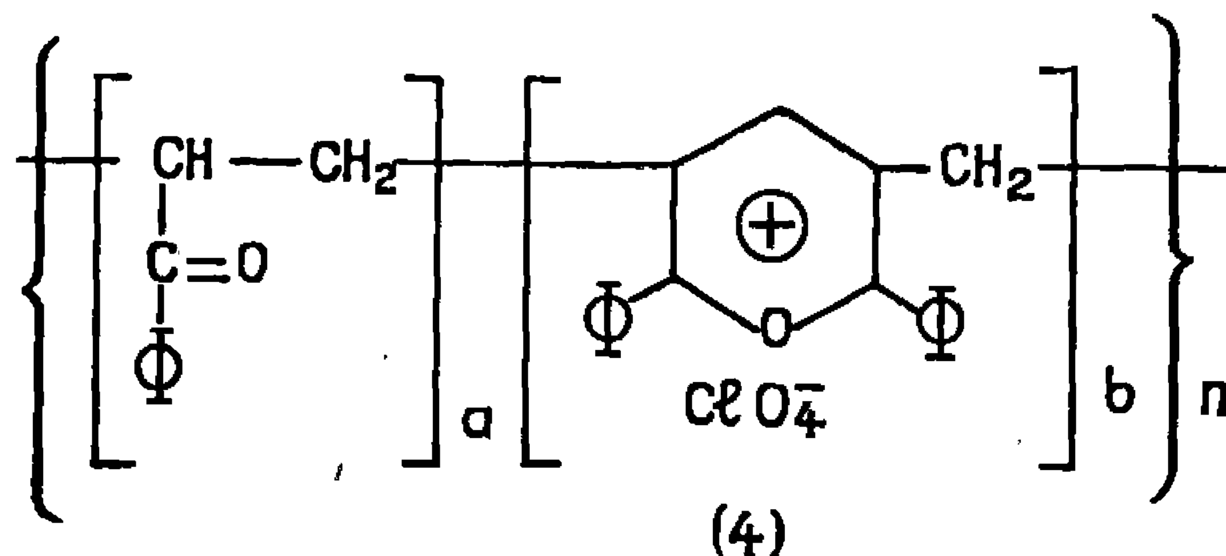


Schéma I.

Nous avons obtenu des polymères possédant une formule générale (4) :



où *a* et *b*, selon les conditions de réaction prennent les valeurs suivantes :

N° exp.	*a*.	*b*.	Solvant %. Nitro-méthane.	Acide acétique.	Temps de réaction. (mn).	Analyse élémentaire. C % tr.	C % calc.	H % tr.	H % calc.	Cl % tr.	Cl % calc.	(*).
1...	85	15	60	40	10	75,66	75,78	5,80	5,38	3,44	3,24	26
2...	78	22	50	50	10	73,79	73,70	5,43	5,13	4,12	4,36	36
3...	73	27	50	50	15	72,27	72,42	5,49	4,97	4,84	5,05	42,5
4...	63	37	50	50	20	69,78	70,24	5,08	4,71	5,77	6,22	54
5...	47	53	0	100	20	67,31	67,55	4,80	4,38	7,36	7,68	69

(*) Quantité des groupes cétoniques entrés en réaction (%).

Les réactions ont été effectuées à la température d'ébulition du solvant.

Les polymères de 1 à 4 ont été purifiés par dissolution dans l'acétone et reprécipitation dans l'éther. Le polymère 5 par dissolution dans le nitrométhane et reprécipitation dans l'éther.

Ces solutions présentent une fluorescence bleue caractéristique.

Les spectres infrarouges (échantillon en pastille dans le bromure de potassium) montrent pour tous ces polymères les bandes caractéristiques : 625 (F) et 1097 cm^{-1} (FF), perchlorate; 1443 (FF), 1463 (FF) et 1568 cm^{-1}(F), cation pyrylium (?).

Les bandes propres à la polyphénylvinylcétone : 2 926 et 2 857 cm^{-1} ($—CH_2—$), ainsi que 1680 cm^{-1} (Ph—CO—) sont nettement plus faibles que dans le polymère de départ.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

(1) J. Petit et L. Strzelecki, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2654.
(2) L. Strzelecki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2666.
(3) M. Siemiatycki et R. Fugnitto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 538.
(4) M. Simalty et J. Carretto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2959.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 2, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dimensions non perturbées du polydioxolanne-1.3.* Note (*) de Mme SUZANNE GORIN, MM. LUCIEN MONNERIE et FRANÇOIS FILLAUX, présentée par M. Georges Champetier.

Les dimensions non perturbées du polydioxolanne-1.3 ont été mesurées par viscosimétrie et calculées par la théorie des isomères de rotation. Les deux méthodes sont en accord, elles donnent $\overline{R_0^2}/nl^2 = 4$ et $(d\overline{R_0^2}/nl^2)/dT = -4.10^{-3}$.

1. DÉTERMINATION DES DIMENSIONS NON PERTURBÉES PAR VISCOSIMÉTRIE. — L'application de la formule de Stockmayer et Fixman [1] permet d'obtenir les dimensions non perturbées d'un polymère, à partir de la variation de sa viscosité intrinsèque dans n'importe quel solvant en fonction de sa masse moléculaire :

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K + 0,51\,\Phi\,BM^{\frac{1}{2}}.$$

Dans cette expression, $K = \Phi(\overline{R_0^2}/M)^{3/2}$ est une constante caractéristique du polymère et Φ la constante de Flory dont la valeur est $2,5.10^{23}$ u. C.G.S. [2].

Avec le polydioxolanne-1.3, les mesures de viscosité intrinsèque effectuées dans le benzène et le chloroforme entre 7 et 45°C, fournissent pour le coefficient K et le facteur de structure $\overline{R_0^2}/nl^2$, les valeurs rassemblées dans le tableau I. La valeur du facteur de structure à 20°C est 4,0 et le coefficient de température $(d\overline{R_0^2}/nl^2)/dT$, varie suivant le solvant de -4.10^{-3} à -1.10^{-2} degré$^{-1}$.

TABLEAU I.

Température	7.	15.	25.	30.	35.	40.	45.
$K_{C_6H_6} \times 10^3$ ml/g$^{3/2}$	113	111,5	103	–	102	–	103
$K_{CHCl_3} \times 10^3$ ml/g$^{3/2}$	120	114	109,5	104	98	102,5	–
$\frac{\overline{R_0^2}}{nl^2}$	4,15	4,1	3,9	3,9	3,75	3,85	3,85

TABLEAU II.

C_6H_6/température (°C)	6,98	15,00	24,98	35,00	45,02
$k \times 10^4$	3,46	2,77	2,44	2,43	1,9
a	$0,71_1$	$0,73_6$	$0,74_6$	$0,74_6$	$0,73_1$

En outre, à ces différentes températures, les constantes k et a de la relation de Kuhn, Mark et Houwink : $[\eta] = kM^a$ ont été déterminées pour les solutions dans le benzène (tableau II) et dans le chloroforme (tableau III).

TABLEAU III.

$CHCl_3$/température (°C)	7,02	14,95	25,00	30,00	34,90	40,00
$k \times 10^4$	1,98	1,87	1,82	1,66	1,65	1,65
a	$0,86_5$	$0,86_4$	$0,86_0$	$0,86_9$	$0,86_8$	$0,86_8$

2. Calcul théorique du facteur de structure. — La théorie des isomères de rotation appliquée aux polymères ([3]) permet d'exprimer le facteur de structure d'un polymère sous une forme algébrique suffisamment simple pour que les calculs puissent être effectués sur ordinateur. En numérotant les liaisons de 1 à n le long de la chaîne, l'expression du facteur de structure s'écrit

$$\frac{\overline{R_0^2}}{nl^2} = 1 + \frac{2}{l^2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{p=1}^{n-i} \overline{\vec{l}_i . \vec{l}_{i+p}},$$

l étant la longueur moyenne des liaisons.

La valeur moyenne des produits scalaire $\left(\overline{\vec{l}_i . \vec{l}_{i+p}}\right)$ doit être prise sur l'ensemble des configurations, chacune d'elles étant pondérée, en fonction de son énergie, par le facteur de Boltzman exp (—E/RT). Par hypothèse, le calcul de l'énergie d'une configuration ne tient compte que des énergies des interactions, de type Van der Waals ou dipolaire, s'exerçant à courtes distances entre atomes non liés, séparés par trois ou quatre liaisons. L'énergie totale d'une configuration est alors égale à la somme des énergies conformationnelles des diverses courtes séquences qui constituent la chaîne.

L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux atomes, séparés par la distance R, peut se mettre sous la forme d'un potentiel de Buckingham

$$\underset{\text{kcal paire d'atomes}}{E(\text{R en Å})} = A \exp(-BR) - CR^{-6}$$

(les valeurs de A, B et C pour les différentes paires d'atomes sont données dans le tableau IV).

Tableau IV.

Atomes interagissants.	A.	B.	C.	Référence bibliographiques
H...H..........	$9{,}170.10^3$	+4,54	45,2	([4])
H...C..........	$8{,}610.10^4$	4,57	127	([4])
C...C..........	$9{,}086.10^5$	4,59	363	([4])
H...O..........	$2{,}138.10^4$	4,345	78,48	([6])
C...O..........	$1{,}594.10^5$	4,46	193	([6])

En ce qui concerne les énergies entre deux groupes méthyl ou entre un groupe méthyl et un atome d'oxygène, les fonctions (I) et (II) suivantes ont été respectivement adoptées :

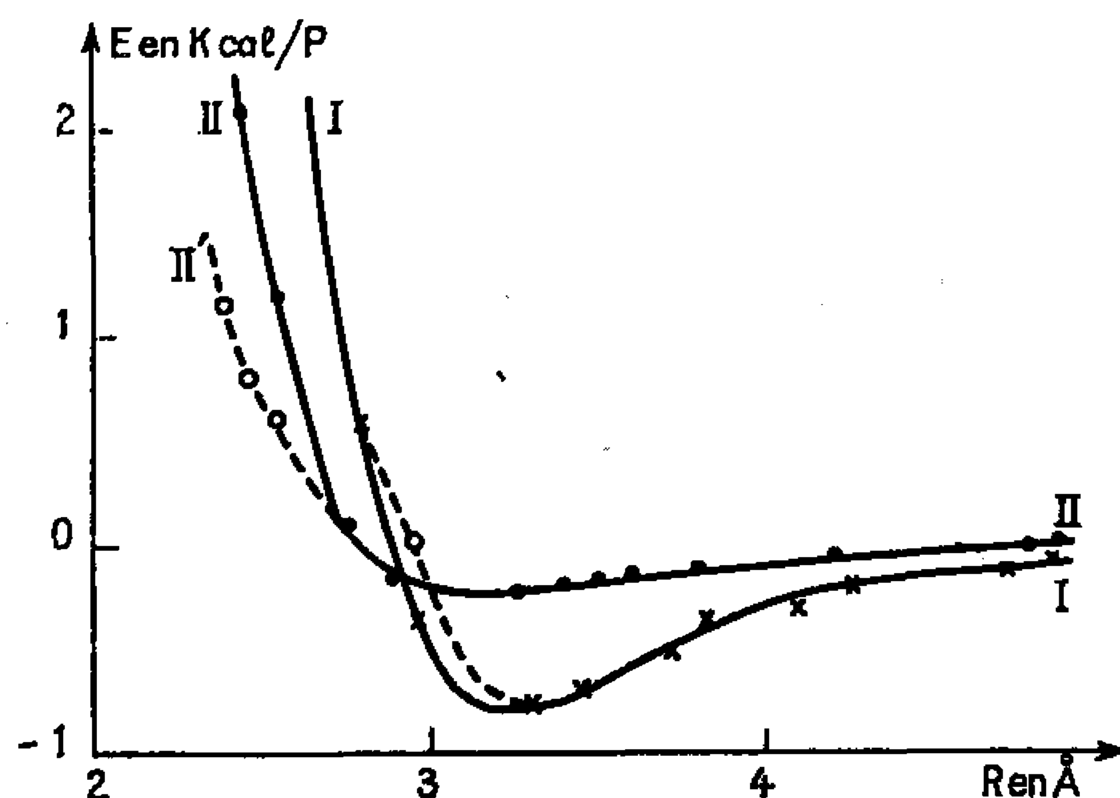
(I) $$\underset{\text{k/cal}}{E}(\text{Me...Me}) = 9E(\text{H...H}) + 6E(\text{C...H}) + E(\text{C...C}),$$

(II) $$\underset{\text{kcal}}{E}(\text{O...Me}) = 3E(\text{H...O}) + E(\text{C...O}).$$

Cependant, au voisinage de son minimum, il a été nécessaire de corriger la fonction (I), de façon à retrouver la valeur expérimentale ([5]) de la différence d'énergie entre les conformations gauche et *trans* du polyéthylène. Cette correction est représentée par la partie en trait interrompu de la courbe (I) dans la figure. De même, aux distances inférieures à 2,7 Å,

le terme répulsif de la fonction (II) est beaucoup trop fort. D'après une étude que nous avons effectuée sur le polyoxyéthylène et le polytétrahydrofuranne ([7]), il faut remplacer, dans ce domaine, la courbe (II) (*figure*) par (II').

Pour l'interaction entre deux atomes d'oxygène, il n'existe pas de fonction de Van der Waals qui permette de retrouver les résultats expéri-



mentaux. Les valeurs utilisées sont donc celles qui ont été directement mesurées par anisotropie optique ([8]).

Enfin, l'énergie d'interaction entre deux dipoles $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ séparés par un vecteur $\vec{a}$, a été évaluée par la relation

$$E_d = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\vec{\mu}_i\cdot\vec{\mu}_j}{a^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i\cdot\vec{a})(\vec{\mu}_j\cdot\vec{a})}{a^5}\right],$$

où ε est la constante diélectrique du vide. Dans le cas du polydioxolanne-1.3, seules les liaisons C—O possèdent un dipole dont la valeur est de 1 debye ([9]).

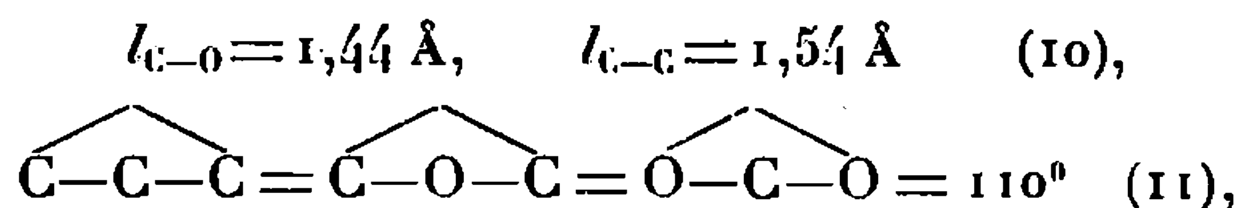
TABLEAU V.

Motif	$CCO\overset{i}{—}C$		$COC\overset{i}{—}O$		$OCC\overset{i}{—}O$	
Conformation	t_i	$g_i^{\pm}$	t_i	$g_i^{\pm}$	t_i	$g_i^{\pm}$
Poids statistique calculé à 20°C	1	0,16	1	3,2	1	1,5

Motif	$CCO\overset{i-1}{—}C\overset{i}{—}O$ ou $O—C—O\overset{i-1}{—}C\overset{i}{—}C$				
Conformation	$t_{i-1}\ t_i$	$t_{i-1}\ g_i^{\pm}$	$g_{i-1}^{\pm}\ t_i$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\pm}$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\mp}$
Poids statistique	1	1,08	1,08	1,35	0,12
Motif	$COC\overset{i-1}{—}C\overset{i}{—}O$ ou $OCC\overset{i-1}{—}O\overset{i}{—}C$				
Conformation	$t_{i-1}\ t_i$	$t_{i-1}\ g_i^{\pm}$	$g_{i-1}^{\pm}\ t_i$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\mp}$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\mp}$
Poids statistique	1	0,75	0,8	1,3	0,65
Motif	$COC\overset{i-1}{—}O\overset{i}{—}C$				
Conformation	$t_{i-1}\ t_i$	$t_{i-1}\ g_i^{\pm}$	$g_{i-1}^{\pm}\ t_i$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\pm}$	$g_{i-1}^{\pm}\ g_i^{\mp}$
Poids statistique	1	3,3	1,75	2,2	0

Pour le calcul des distances interatomiques, les valeurs suivantes des paramètres ont été adoptées :

$$l_{C-O} = 1{,}44\ \text{Å}, \qquad l_{C-C} = 1{,}54\ \text{Å} \qquad (10),$$



$$\widehat{C-C-C} = \widehat{C-O-C} = \widehat{O-C-O} = 110^{\circ} \quad (11),$$

angle de rotation interne : $\varphi = 0^{\circ}$ (position *trans*), $\varphi = \pm 2\pi/3$ (positions gauche + et gauche —).

Les poids statistiques, σ, des diverses conformations possibles des motifs élémentaires du polydioxolanne-1.3 ont été évalués par la relation de Boltzman, $\sigma = \exp(-\Delta E/RT)$, et les valeurs rassemblées dans le tableau V.

A partir de ces poids statistiques, le calcul sur un ordinateur « Controdata 3600 », de l'Institut Blaise-Pascal à Paris, du facteur de structure et de sa variation avec la température, conduit aux valeurs

$$\left(\frac{\overline{R_0^2}}{nl^2}\right)_{20^{\circ}} = 4 \quad \text{et} \quad \frac{d\left(\frac{\overline{R_0^2}}{nl^2}\right)}{dT} = -3{,}5.10^{-3}$$

qui sont en excellent accord avec les résultats obtenus par viscosimétrie.

3. Précisions opératoires. — La synthèse des échantillons de polydioxolanne-1.3 utilisés dans cette étude a été décrite antérieurement ([12]). Après fractionnement à l'aide du système acétone-éther éthylique, les masses moléculaires moyennes en nombre ont été mesurées sur l'osmomètre à tension de vapeur « Mechrolab 301 A », à partir de solutions dans le benzène à 37°C; elles étaient comprises entre 2 000 et 18 000.

Les viscosités intrinsèques de solutions dans le benzène ou le chloroforme ont été déterminées avec un viscosimètre d'Ubbelhode à dilution interne, à différentes températures (+7 à +45°C) dans un bain dont la température était régulée à ±0°,02.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

([1]) W. H. Stockmayer et H. Fixman, *J. Polym. Sc.*, 1963, p. 137.
([2]) M. Kurata et W. H. Stockmayer, *Adv. Polym. Sc.*, 3, 1963, p. 196.
([3]) T. M. Birshtein et O. B. Ptitsyn, *Conformations of macromolecules* (*High Polymers*, XXII, Interscience Publ., New York, 1966).
([4]) A. Scott et H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2209.
([5]) P. Bothorel, C. Clément et Ph. Maraval, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 568.
([6]) A. Liquori, de Coe et P. de Santis, Communication personnelle.
([7]) S. Gorin et L. Monnerie (à paraître).
([8]) G. Fourche, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([9]) J. E. Mark et P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3702.
([10]) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1940.
([11]) H. J. M. Bowen et L. E. Sutton, *Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions*, The Chemical Society, London, 1958.
([12]) S. Gorin et L. Monnerie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2047.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Synthèse en monocristaux, macle et groupe d'espace des composés* UTa_3O_{10}, UNb_3O_{10} *et* UV_3O_{10}. Note (*) de M. **Raymond Chevalier** et Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Jean Wyart.

Synthèse de trois composés isostructuraux orthorhombiques de groupe spatial F *ddd*. Leurs données cristallographiques et la macle avec laquelle ils apparaissent le plus souvent ont été mises en évidence par diffraction des rayons X au moyen d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession.

1. Introduction. — Les composés UTa_3O_{10}, UNb_3O_{10} et UV_3O_{10} ont été synthétisés séparément par des chercheurs russes [(1), (2), (3)], les deux premiers sous forme de poudre, le troisième en monocristaux.

D'après les auteurs, les études sur poudres révèlent des mailles hexagonales très voisines, avec une surstructure d'ordre 4 dans la direction $\vec{c}$ et une surstructure d'ordre 2 dans la direction $\vec{a}$. De plus, l'un d'eux émet l'hypothèse que la symétrie réelle est peut-être orthorhombique à cause de la présence de la surstructure d'ordre 4 qui détruit la symétrie ternaire. On aurait dans ce cas huit groupements formulaires par maille.

A la suite de ces travaux, l'un de nous a réalisé la synthèse en monocristaux du composé UTa_3O_{10} dans le but d'une étude structurale (4). Il nous a toutefois paru souhaitable d'obtenir un composé isotype moins absorbant aux rayons X en remplaçant Ta^{5+} par Nb^{5+}.

2. Synthèse et propriétés cristallographiques de UNb_3O_{10}. — UNb_3O_{10} peut être obtenu en monocristaux par le même mode opératoire que celui qui a permis la formation de UTa_3O_{10} : chauffage dans l'air des deux oxydes Nb_2O_5 et U_3O_8 dans les proportions $U/Nb = 1/3$ en présence d'acide borique et refroidissement lent.

Les cristaux de UNb_3O_{10} ont un aspect très différent de ceux de UTa_3O_{10} : au lieu d'être jaunes, transparents, de forme plate et allongée, ils sont noirs et de forme ramassée.

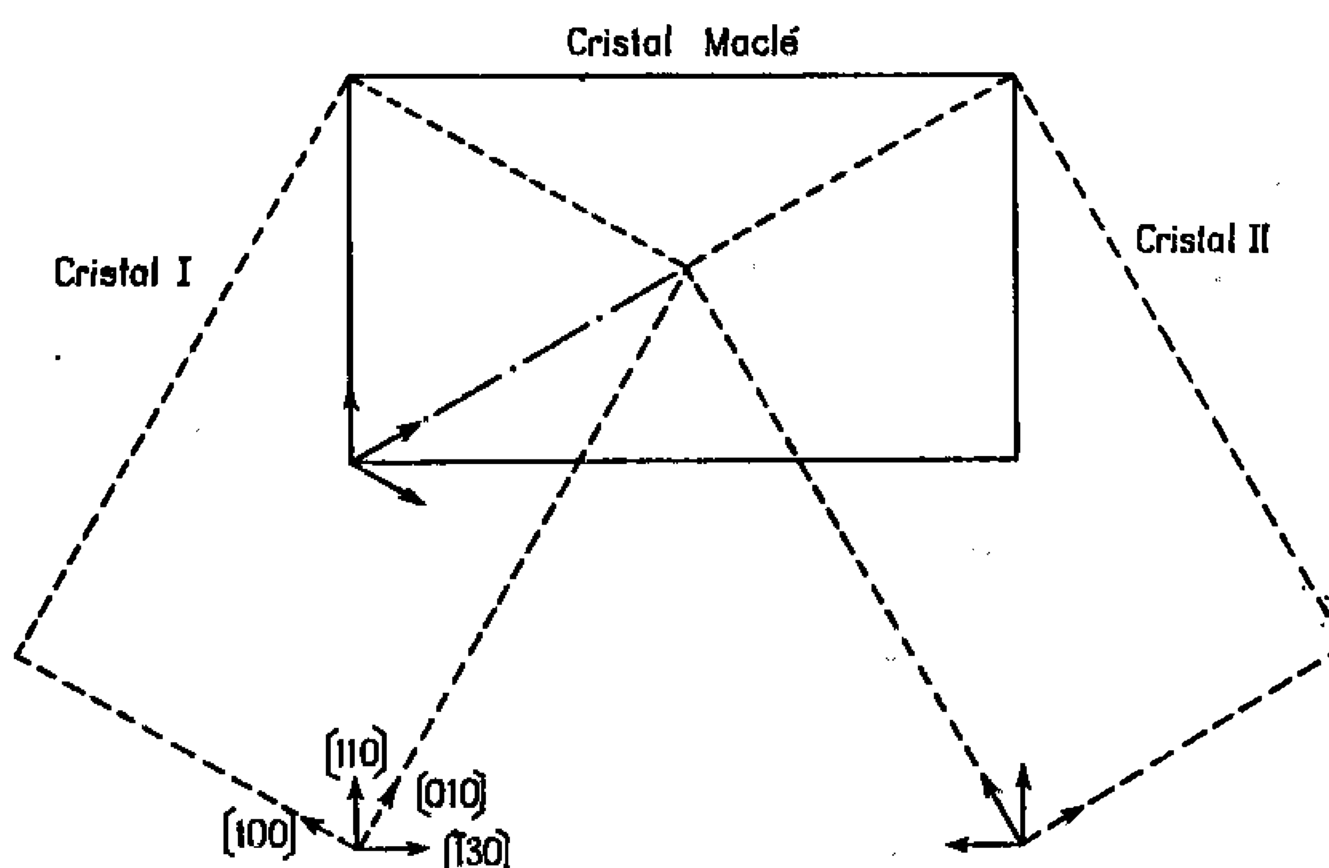
Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg conduisent sans ambiguïté au groupe orthorhombique F *ddd*. La maille a pour dimensions : $a = 3{,}69 \times 2 = 7{,}38$ Å, $b = 6{,}39 \times 2 = 12{,}79$ Å, $c = 3{,}99 \times 4 = 15{,}96$ Å.

Toutefois, deux particularités des cristaux : le rapport a/b exactement égal à $1/\sqrt{3}$ (les atomes métalliques se trouvant aux nœuds d'un réseau hexagonal), et la présence éventuelle d'une macle, sont susceptibles de modifier l'aspect des diagrammes de Weissenberg.

Les cristaux de tantalate sont toujours maclés avec le plan (110) pour plan de macle (*fig.* 1), et la symétrie des plans perpendiculaires à [00*l*] est toujours hexagonale. Ils appartiennent au même groupe avec $a = 3{,}70 \times 2 \doteq 7{,}40$ Å; $b = 6{,}41 \times 2 = 12{,}82$ Å; $c = 3{,}94 \times 4 = 15{,}76$ Å.

Ces résultats nous ont incités à tenter la synthèse du composé UV_3O_{10} afin de déterminer s'il révèle, lui aussi, la présence de cette macle.

3. Synthèse et étude cristallographiques de UV_3O_{10}. — Elle s'avère plus difficile que celle de UTa_3O_{10} et UNb_3O_{10} en raison du manque de stabilité de l'oxyde V_2O_5. Nous n'avons pu obtenir des cristaux qu'en opérant, comme les auteurs russes, par chauffage entre 600 et 800° en tube de quartz scellé sous vide.



Les cristaux formés sont noirs, très biréfringents mais beaucoup moins durs que ceux du niobate et du tantalate. Ils se présentent sous forme de plaques qui se déforment et s'écrasent facilement, à la manière des micas, en donnant des paillettes toujours aplaties perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

Les clichés de cristal tournant donnent comme paramètres :

$a = 3{,}47 \times 2 = 6{,}94$ Å, $b = 6{,}01 \times 2 = 12{,}02$ Å et $c = 4{,}05 \times 4 = 16{,}20$ Å.

Les clichés de Weissenberg effectués par rotation du cristal autour des directions [100] et [001] montrent que, comme le niobate, ils peuvent être ou ne pas être maclés.

Conclusions. — En résumé, nous avons réalisé la synthèse en monocristaux des trois oxydes doubles UTa_3O_{10}, UNb_3O_{10} et UV_3O_{10} isostructuraux, orthorhombiques de groupe spatial F*ddd* avec Z = 8 et généralement maclés par rapport au plan (110).

La mise en évidence de quelques beaux cristaux de UNb_3O_{10} non maclés nous a permis d'en entreprendre la structure : les atomes lourds se placent facilement aux nœuds du réseau hexagonal. Les positions des

atomes d'oxygène, plus difficiles à localiser, devront expliquer les différences rencontrées dans les propriétés physiques de ces trois composés.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

(1) B. K. Trunov, P. Simanov et L. M. Kovba, *Zh. Struk. Khim. S. S. S. R.*, 4, 1963, p. 277.
(2) L. M. Kovba, E. I. Sirotnika et V. K. Trunov, *J. Neorg. Khim.*, 10, vol. 2, 1965, p. 349.
(3) Van Shi Kua, L. M. Kovba et B. I. Spicyn, *Zh. Struk. S. S. S. R.*, 4, 1963, p. 714
(4) M. Gasperin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3417.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie. associé au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse sélective directe de certains constituants se trouvant à l'état de traces dans les vapeurs de boissons alcooliques.* Note (*) de M. ALAIN BERTON, Mme DIDO STEPHANOPOULOS-MANOLKIDIS et Mlle HÉLÈNE CHARALAMBAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

Outre l'éthanol, les boissons alcooliques, comprennent, on le sait, en petites proportions, un certain nombre d'autres alcools, des aldéhydes, des esters, des cétones, des traces d'acides, etc.

Leur analyse sélective, à partir des liquides, a été effectuée par différants auteurs, en faisant appel à la chromatographie gazeuse [1].

Nous avons, grâce à une méthode originale, procédé à la même analyse, mais dans les vapeurs elles-mêmes, surmontant les liqueurs, comme peut le faire un dégustateur qui sent d'abord le « bouquet » d'un vin avant d'en prendre une gorgée. Dans ces conditions, les constituants les plus volatils ayant subi une certaine concentration, sont decelés avec une plus grande sensibilité qu'à partir de la phase liquide.

Au moyen d'une seringue, la prise d'essai gazeuse, quelques millilitres, est effectuée à la température ambiante (25°) dans les vapeurs, à 5 mm de la surface liquide, puis injectée à l'extrémité d'une colonne chromatographique, longue de 1,50 m, constituée par un tube de verre de 8 mm de diamètre intérieur empli de « célite 535 » (kieselguhr purifié), imbibée de 5 % en poids de phtalate de butyle. Pour déceler les alcools les moins volatils (alcool isoamylique), on utilise une colonne plus courte (0,25 m).

Les constituants du mélange gazeux, entraînés à travers la colonne, par un courant d'air pur, obtenu sous une dépression de 12 cm de mercure, subissent une séparation et sont decelés par une pile galvanique spéciale oxydante (platine-acide nitrochromique-platine) [2] présentant une très grande sensibilité vis-à-vis des alcools et des aldéhydes (quelques parties par million). En faisant précéder cette pile d'un minuscule pyrolyseur constitué par un fil de platine porté électriquement au rouge, on décèle, en outre, les hydrocarbures, les esters et les cétones.

Les variations de courant observées sont enregistrées par un galvanomètre sensible (10^{-9} A/mm) de faible résistance interne (400 Ω). On obtient de la sorte les maximums ou « pics » classiques correspondant chacun à un constituant donné. Leur position a été comparée, dans les mêmes conditions opératoires, à celle de pics de composés purs. On a pu ainsi caractériser, dans l'ordre : un pic très faible non identifié, les pics de l'acétaldéhyde, d'un autre produit non identifié, du méthanol, du formiate d'éthyle, de l'éthanol (très intense naturellement), de l'acétate d'éthyle, du propanol, de l'acétal, de l'isobutanol, de l'alcool isoamylique.

La proportion de tous ces composés varie avec la nature de la boisson étudiée. Nous en avons même pu procéder à leur détermination quanti-

tative par comparaison avec des mélanges connus de vapeurs, en faisant appel à la méthode de l'étalon-interne (butanol). Ils constituent une partie importante de la composition du « bouquet » des différents types de vins et de boissons alcooliques; les « notes » odorantes plus caractéristiques correspondant à des produits moins volatils et plus difficilement décelables [4]. En tout cas, leur teneur est, comme on peut le voir d'après les résultats ci-dessous, proche des limites minimales de sensibilité olfactive [5], sauf pour l'éthanol et l'alcool isoamylique beaucoup plus concentrés relativement.

Échantillon : vin doux de Roussillon; acétaldéhyde : 0,010 mg/l d'air; *méthanol :* 0,021 mg/l d'air; *formiate d'éthyle :* 0,002 mg/l; *éthanol :* 30 mg/l; *acétate d'éthyle :* 0,030 mg/l; *propanol :* 0,016 mg/l; *acétal :* 0,012 mg/l; *isobutanol :* 0,016 mg/l; *alcool isoamylique :* 0,016 mg/l.

Nous ne pouvons pas rapporter ici naturellement toutes les compositions déterminées. Nous nous bornerons à en faire ressortir les particularités les plus remarquables, nos observations étant en général d'accord avec celles faites par d'autres chercheurs.

Les vins doux (Porto, Madère, Roussillon, Samos, Mavro, etc.), les bières, les rhums, les armagnacs présentent en général un pic intense *d'acétaldéhyde*, alors que celui-ci est très faible pour les liqueurs.

C'est aussi dans les vins doux qu'on trouve plus particulièrement *le méthanol*, dans les wodkas, les vins rouges, les cognacs, les whiskys de qualité.

Le formiate d'éthyle caractérise les rhums, les vins doux. On le décèle en très petite quantité dans les cognacs.

L'acétate d'éthyle se trouve dans les rhums surtout, les vins doux, les vins rouges et blancs, les bières.

L'acétal entre dans la composition des rhums principalement, et, en petite quantité dans celles des autres boissons alcooliques, surtout celles qui ont été « éventées ». Il n'en a pas été décelé dans les wodkas, les vins et les bières.

Le propanol se rencontre en petites proportions dans la plupart des échantillons examinés. Le kirsch naturel en est le plus riche.

Il en est de même pour *l'isobutanol* qui se trouve en plus grande quantité dans les cognacs et les whiskys. *Le butanol secondaire* n'a été décelé que dans les calvados.

Les proportions d'*alcool isoamylique* sont relativement importantes, même dans les vins et les bières (autant que dans les rhums), si l'on tient compte de leur faible degré alcoolique; alors que les liqueurs en ont comparativement peu et les wodkas pas. La proportion la plus forte a été observée pour des armagnacs, des whiskys de qualité, des cognacs.

En considérant les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le procédé que nous avons décrit permettra de suivre d'une manière commode, rapide et relativement peu onéreuse, l'évolution de la formation des

alcools, des aldéhydes et d'autres composés, au cours de la fermentation non seulement de boissons alcooliques, mais de tout milieu subissant des oxydoréductions comparables.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) H. P. BURCHFIELD et E. E. STORRS, *Biochemical Applications of Gas Chromatography* (Academy Press, 1962, p. 321-334); J. RABAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1961, p. 1874 et *Ann. Fals. Exp. Chim.*, février 1962, p. 92; P. RIBEREAU-GAYON, *Chim. Anal.*, 43, 1961, p. 161; A. MAUREL, O. SANSOULET et Y. GIFFARD, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, octobre-décembre 1965, p. 291; A. D. WEBB, *Wein. Wissensch.*, 15, 1960, p. 183; consulter également : *Gaz Chromatography Abstracts annuels* (KNAPMAN, Elsevier, édit.).

(2) A. BERTON, *Ind. Agric. Alim.*, 78, 1961, p. 521; *Tecnol. Alimenti.*, 1, 1964, p. 19.

(3) C. P. MCCORD et W. N. WITHERIDGE, *Odors.* (McGraw Hill, 1949); V. FORTUNATO et P. NICOLINI, *L'Olfatto.* (Instituto Farmac. Italiano, 1958).

(4) L'α-pinène des liqueurs à base de zeste d'orange est, par contre, très sensible au détecteur galvanique.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris et Laboratoire de Technologie agricole Université de Thessaloniki, Grèce.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par l'analyse thermique différentielle de la réaction eutectique dans les alliages binaires magnésium-yttrium.* Note (*) de MM. **Dominique Miannay**, **Pierre Grégoire**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

L'application aux alliages magnésium-yttrium de l'analyse thermique différentielle nous a permis de préciser les lignes du diagramme d'équilibre relatives à la réaction eutectique, de délimiter en composition le palier et d'estimer la chaleur de la réaction.

Dans les alliages binaires magnésium-yttrium, la réaction eutectique se produit à 567° entre l'eutectique E, la solution solide α et la phase ε de concentrations en poids d'yttrium respectives x_1, x_0 et x_2 (*fig.* 1). La chaleur totale Q_1 de la réaction dans un volume constant V d'alliage hypo-eutectique de concentration x, est

$$(1)\qquad Q_1 = \frac{V\,\Delta H_E}{x_1 - x_0}(x - x_0)\,\rho_x$$

et dans un alliage hyper-eutectique :

$$(2)\qquad Q_2 = \frac{V\,\Delta H_E}{x_2 - x_1}(x_2 - x)\,\rho_x,$$

où ρ_x est la masse volumique de l'alliage de concentration x et ΔH_E la variation d'enthalpie massique de réaction.

Nous nous proposons de déterminer par l'analyse thermique différentielle (A. T. D.) les quantités Q_1 et Q_2. De nombreux auteurs [(1), (2), (3)] ont étudié théoriquement l'A. T. D. et montré qu'on peut considérer que la chaleur d'une réaction et l'aire du « crochet » correspondant sont proportionnelles sous réserves de conditions expérimentales reproductibles. Bien que l'A. T. D., à la suite de ces travaux [(1), (2), (3)] ne puisse pas être encore considérée comme une méthode quantitative, elle permet toutefois d'estimer avec une précision satisfaisante des quantités de chaleur.

Nous allons comparer, par l'intermédiaire des aires mesurées sur les enregistrements, les chaleurs Q_1 ou Q_2 pour plusieurs alliages magnésium-yttrium, et les chaleurs latentes de fusion données dans la littérature pour quelques métaux purs. Dans ces deux groupes d'essais, le processus expérimental est maintenu aussi constant que possible : en particulier, le volume de matière est choisi une fois pour toutes et les vitesses de chauffage et de refroidissement prises égales à 300°C.h^{-1}.

TABLEAU I.

Analyse des métaux utilisés (en 10^{-6}).

	Ta.	O.	N.	Fe.	Ti.	Ni.	Si.	Mn.	Cu.	Cr.	Al.
Yttrium....	12 000	5 000	1 350	2 000	850	400	65	18	30	20	15
Magnésium...	–	–	–	< 25	–	–	120	40	10	–	< 25

Le premier groupe d'essais est effectué sur plusieurs alliages, élaborés par nos soins à partir d'un magnésium à 99,98 % et d'un yttrium à 98 % ayant les compositions ci-dessous (tableau I), et homogénéisés à 550° pendant 24 h.

Seule l'aire du « crochet » correspondant à la réaction eutectique est mesurée (tableau II). Nous constatons que ses variations en fonction de la concentration suivent deux segments de droite (*fig.* 1) comme le prévoient les formules (1) et (2).

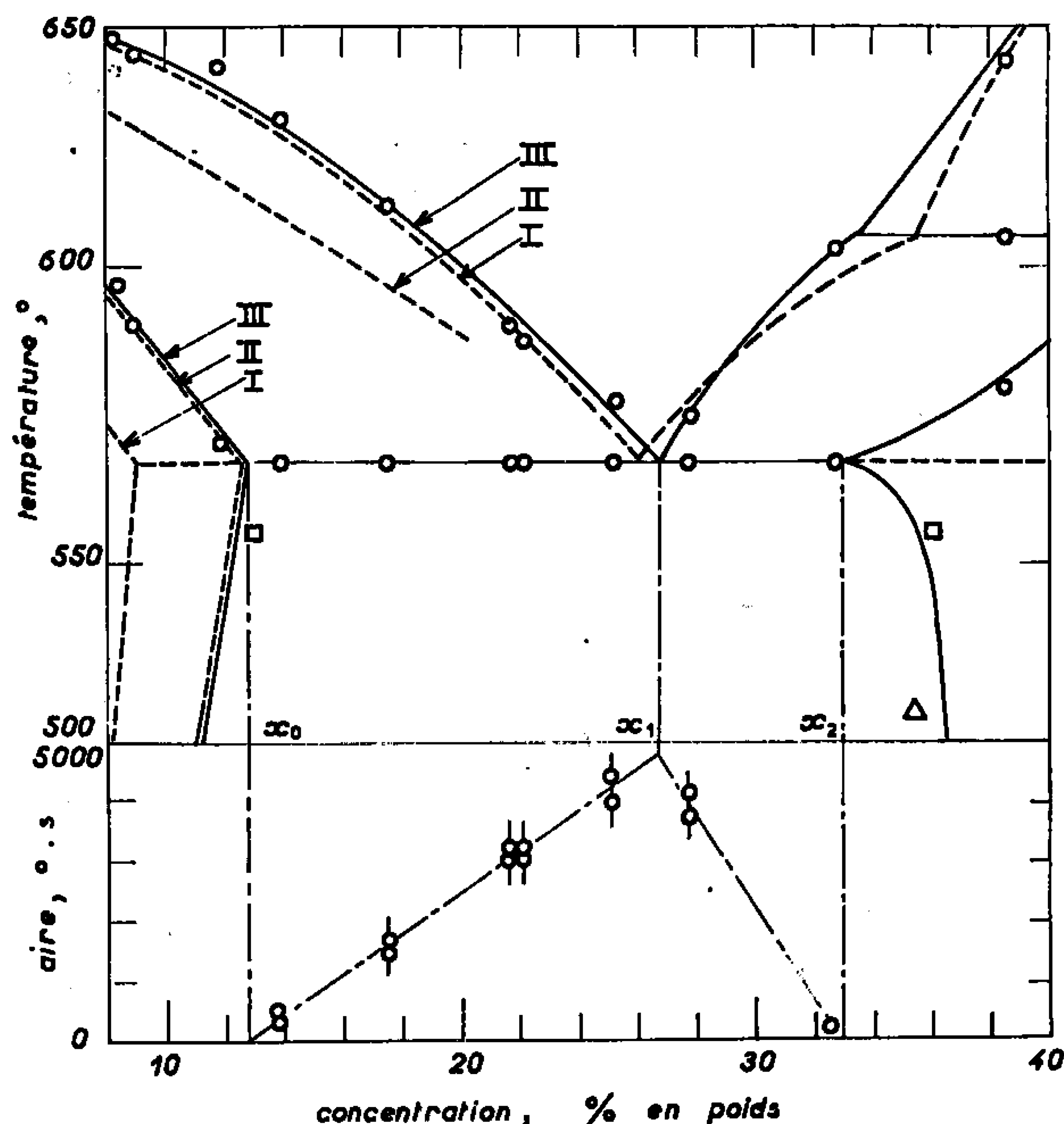


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des alliages magnésium-yttrium riches en magnésium :
I, d'après Gibson et Carlson (1960);
II, d'après Mizer et Clark (1961);
III, d'après les auteurs { O analyse thermique différentielle, □ diffusion à l'état solide;
Δ, d'après J. F. Smith et coll. (1965).

La bonne linéarité obtenue montre que la reproductibilité de nos conditions expérimentales est correctement réalisée et que l'hypothèse de la proportionnalité entre les aires et les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 est valable.

La détermination de la chaleur de la réaction eutectique est obtenue en comparant l'aire maximale extrapolée à la composition x_1 (*fig.* 1), aux aires des crochets correspondant à la fusion de six métaux purs. Les résultats (tableau III) montrent que les aires des crochets sont sensiblement proportionnelles aux chaleurs latentes de fusion exprimées en

TABLEAU II.

Aire du crochet due à la réaction eutectique.

		Concentration en yttrium (%).						
		13,9.	17,5.	21,8.	22,2.	25,2.	27,8.	32,7.
Aire du crochet (°C.s).	Chauffage......	420	1530	3 080	3 080	4 030	3 780	190
	Refroidissement.	350	1690	3 260	3 260	4 400	4 180	200

TABLEAU III.

Étalonnage de l'appareil d'A. T. D. par des métaux purs.

	Température de fusion (°C).			Chaleur latente (cal.cm^{-3}).		
Métal.	Observée	Références [(5), (6)]	Aire (°C.s).	Référence (6).	Référence (4).	Référence (5).
In.....	157	156,17	740	–	49,3	49,7
Sn.....	232	231,9	1 810	–	104	106
Pb.....	329	327,4	810	–	62,5	71
Zn.....	421	419,5	3 070	–	174	172
Mg.....	650	650	1 520	80,8	157	153
Al.....	660	660	3 520	–	257	255

unités cohérentes (*fig.* 2). Nous déduisons de cet étalonnage une estimation de la chaleur de la réaction eutectique

$$\Delta H_E = 155 \pm 30 \text{ cal.g}^{-1},$$

la masse volumique de la phase ε étant prise égale à 2,3 g.cm^{-3} (7).

Nous pensons que l'imprécision de ± 15 % sur la pente de la droite d'étalonnage ainsi obtenue ne résulte pas uniquement de l'incertitude de nos propres mesures d'aires, mais est également due à la dispersion sur les chaleurs latentes. En effet, parmi les données physiques publiées dans la littérature, les valeurs calorimétriques sont les plus dispersées. Tel est le cas en particulier pour l'enthalpie de fusion du magnésium.

Nous avons pu vérifier, en répétant la fusion du magnésium, à différentes vitesses de chauffage, que ce facteur expérimental est sans effet sur les aires (tableau IV).

TABLEAU IV.

Vitesse de chauffage (°C.h^{-1}).........	40	42	125	180	300	360	440	580
Aire (°C.s)........	1600	1550	1470	1550	1520	1400	1500	1570

Sur la figure 1, nous déterminons par extrapolation graphique les concentrations limites x_0, x_1 et x_2; compte tenu des erreurs relatives estimées à 0,10 sur l'aire et à 0,06 sur la concentration en yttrium, nous trouvons :

— solubilité maximale de l'yttrium dans le magnésium :

$$x_0 = 12,8 \pm 0,6 \text{ \% en poids};$$

— concentration de l'eutectique :

$$x_1 = 26,7 \pm 1,5\ \%\ \text{en poids};$$

— concentration de la phase ε saturée en magnésium :

$$x_2 = 33 \pm 2\ \%\ \text{en poids}.$$

Les micrographies (*fig.* 3) des deux alliages de concentrations voisines de x_0 et x_1 (13,9 et 32,7 %) mettent en évidence une faible proportion d'eutectique dans une matrice constituée respectivement par la phase α et la phase ε. A une concentration intermédiaire (22,2 %), la structure correspond à un eutectique dendritique (*fig.* 3).

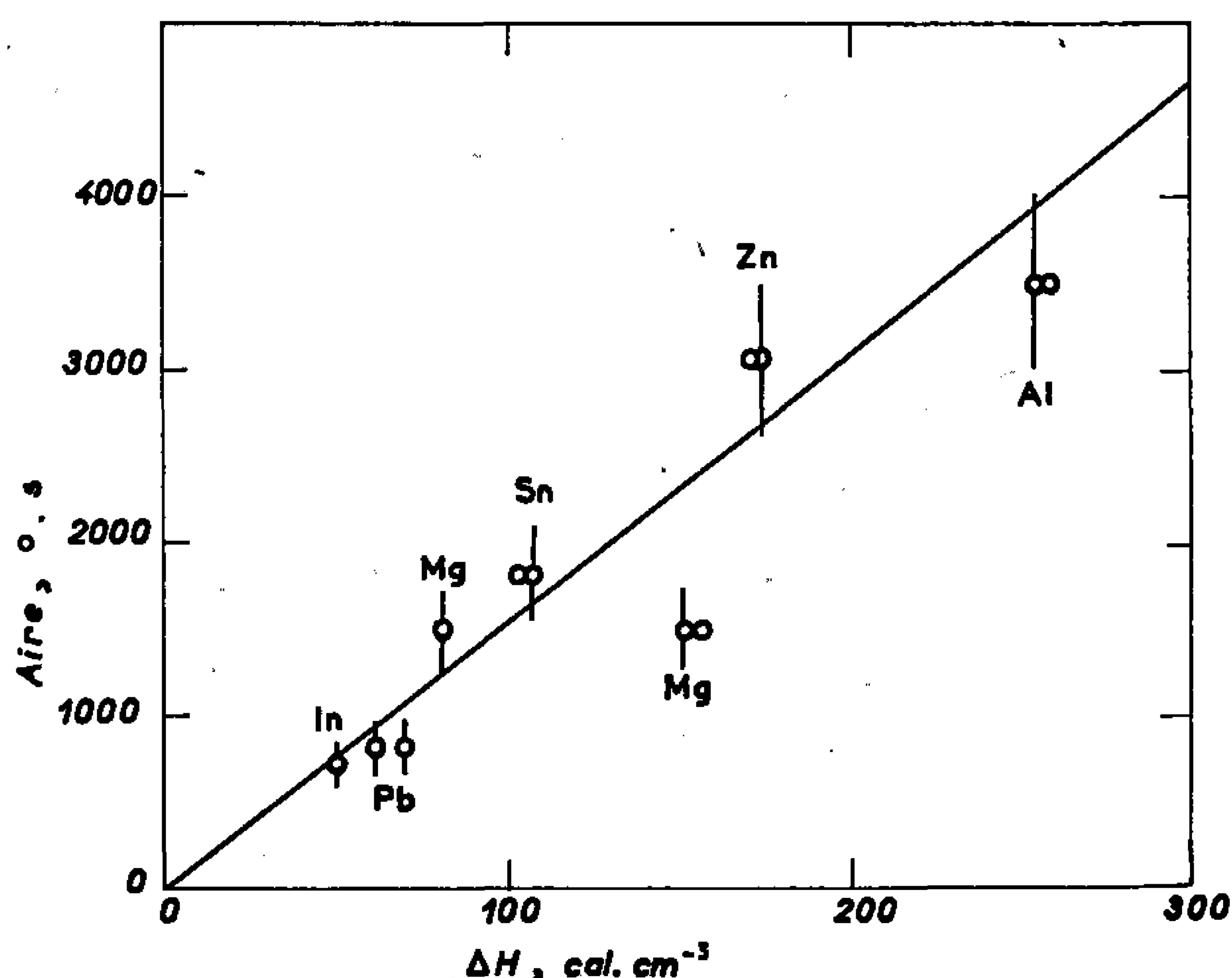
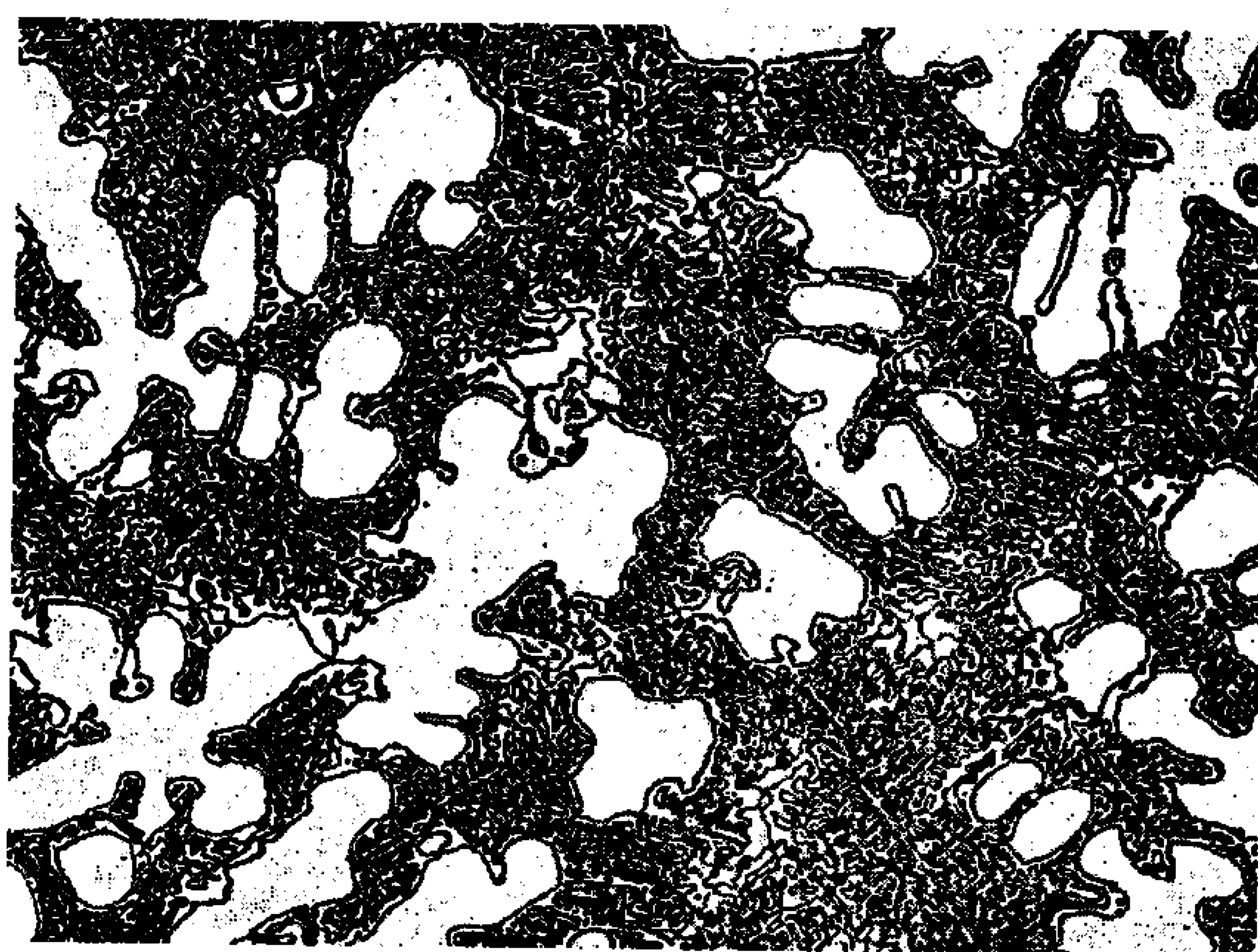


Fig. 2. — Courbe de correspondance entre l'aire du « crochet » et la chaleur dégagée.

Nos résultats décrits ci-dessus associés à ceux d'autres essais d'A. T. D. effectués pour des concentrations en dehors du domaine eutectique, nous ont permis de tracer les lignes du diagramme d'équilibre relatives à la région eutectique (*fig.* 1) qui forment avec les valeurs x_0, x_1 et x_2 un ensemble cohérent. La température du début de la réaction eutectique (567°) est identique aux valeurs antérieurement trouvées [(7), (8)]. La concentration $x_0 = 12,8$ % concorde avec celle déterminée avec précision (12,6 %) par Mizer et Clark (8). Celle trouvée par Gibson et Carlson (7) paraît trop faible (9 %). La concentration $x_1 = 26,7$ % de l'eutectique n'est que peu supérieure à celle trouvée par ces derniers auteurs.

Nous déterminons de façon directe, et pour la première fois à notre connaissance, la concentration x_2 de la phase intermétallique ε la plus riche en magnésium. Un domaine d'existence de cette phase a été suggéré par Smith et Bailey (9) à la suite d'une unique détermination à 525° par


A


B

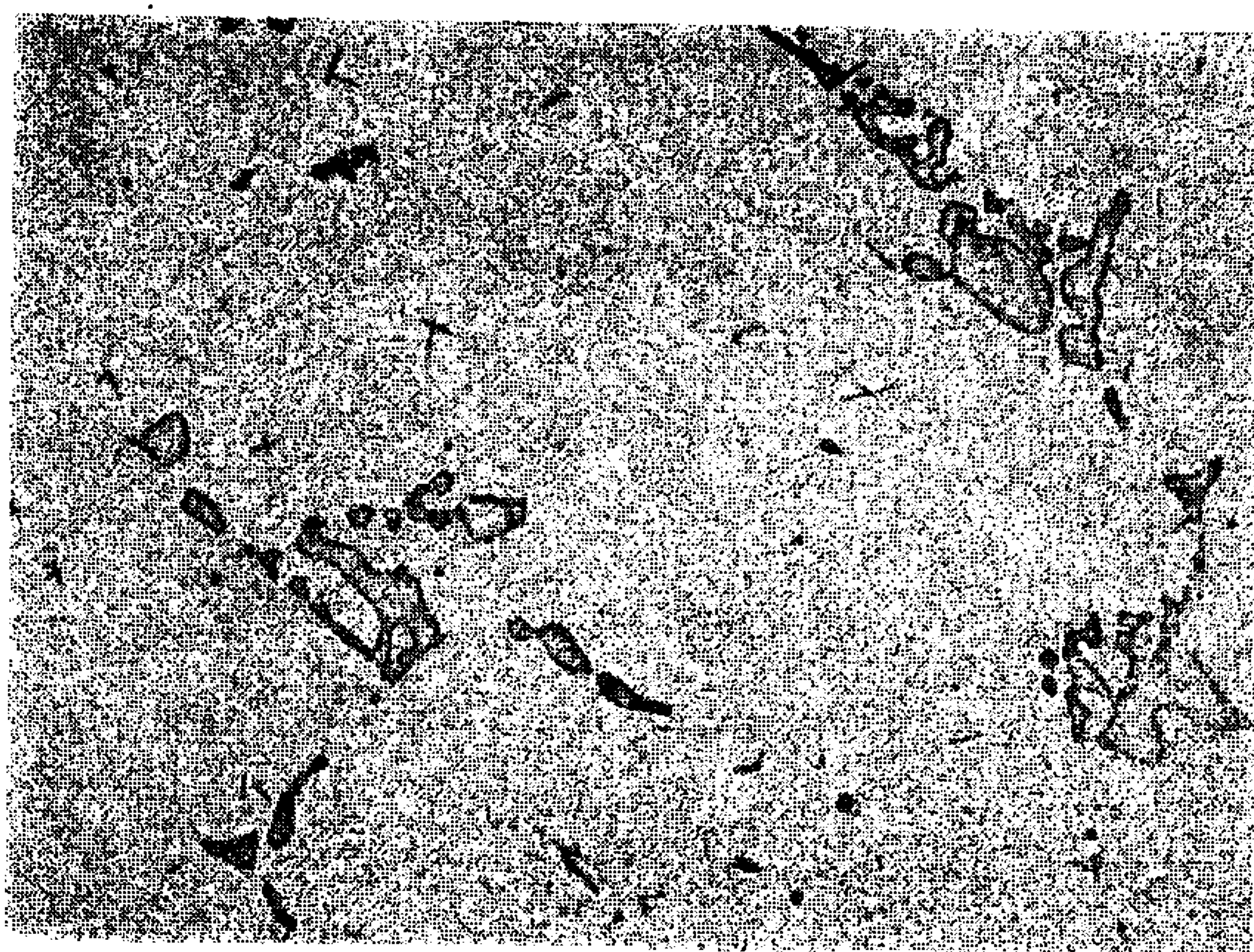

C

Fig. 3. — Micrographies d'alliages eutectiques à trois concentrations en yttrium :

A, 13,9 %; B, 22,2 %; C, 32,7 %.

Attaque nital 10 %. (G × 100.)

la radiocristallographie. Les limites proposées par ces derniers et le point x_2 sont en bon accord avec les lignes délimitant le domaine d'existence de la phase ε que nous avons déterminées par ailleurs en utilisant une technique de diffusion à l'état solide (*fig.* 1).

En conclusion, l'A. T. D. utilisée de façon semi-quantitative, nous a permis de déterminer toutes les caractéristiques de la réaction eutectique, c'est-à-dire sa température, ses limites en composition, la concentration du liquide eutectique et une estimation de la chaleur de la réaction eutectique.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 77, 1954, p. 953.
(2) J. L. Soule, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 516.
(3) I. Barshad, *Amer. Mineralogist*, 37, 1952, p. 667.
(4) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Cy, 46e éd., 1965-1966.
(5) *Metals Handbook*, American Society for Metals, I, 8e éd., 1961.
(6) J. H. Awbery et E. Griffiths, *Proc. Phys. Soc. London*, 38, 1925-1926, p. 395.
(7) E. D. Gibson et O. N. Carlson, *Trans. A. S. M.*, 52, 1960, p. 1084.
(8) D. Mizer et J. B. Clark, *Trans. Met. Soc. of A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 207.
(9) J. F. Smith, D. M. Bailey, D. B. Novotny et J. E. Davison, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 889.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la chaux sur la formation d'apatites carbonatées à haute température.* Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe, Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On met en évidence l'influence de la chaux sur la carbonatation de la fluorapatite à haute température et l'on étudie par spectrographie infrarouge des solutions solides entre deux types d'apatites carbonatées. Cette étude permet de conclure que l'apatite préparée par action du gaz carbonique sur l'hydroxyapatite contient uniquement des ions carbonate localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal.

On sait qu'il existe deux types d'apatites phosphocalciques carbonatées qui se distinguent par la localisation des ions carbonate dans le réseau [(1) à (4)].

Les apatites du premier type (type A), dans lesquelles les ions carbonate se situent sur l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, sont caractérisées par un paramètre a supérieur au paramètre a de l'apatite non carbonatée correspondante. Les apatites du deuxième type (type B) sont caractérisées par un paramètre a inférieur au paramètre a de l'apatite non carbonatée correspondante.

La spectrographie infrarouge permet de distinguer les groupements carbonate de ces deux types d'apatites carbonatées : les ions carbonate des apatites de type A donnent en effet naissance à des bandes d'absorption de nombres d'onde 883, 1465 et 1542 cm^{-1}, tandis qu'il correspond aux groupements carbonate des apatites de type B des bandes d'absorption de nombres d'onde 864, 1430 et 1455 cm^{-1}.

Nous avons montré dans une Note précédente (5) que la fluorapatite préparée à partir de l'hydroxyapatite suivant la réaction (I) :



$$\text{(I)} \qquad Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + CaF_2 \rightarrow CaO + H_2O + Ca_{10}(PO_4)_6F_2$$

fixe des ions carbonate en atmosphère de gaz carbonique sec à 900°C, en donnant naissance à une apatite carbonatée de type B. Par contre, la fluorapatite obtenue à partir du phosphate tricalcique suivant la réaction (II) :



$$\text{(II)} \qquad 3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2$$

et soumise au même traitement, ne fixe pas d'ions carbonate.

Nous nous proposons d'interpréter, dans la présente Note, cette différence de comportement des fluorapatites obtenues par les réactions (I) et (II).

Lorsqu'on compare ces deux réactions, on constate que la première conduit à la formation d'un mélange de fluorapatite et de chaux tandis que la deuxième donne naissance à la fluorapatite pure : nous allons montrer que cette chaux joue un rôle dans la préparation, à haute température, des apatites carbonatées de type B.

Nous avons séparé la fluorapatite obtenue par la réaction (I) de la chaux qu'elle contient en la lavant à l'aide d'eau distillée exempte de gaz carbonique. On constate, qu'après lavage et séchage, cette fluorapatite ne se carbonate plus quand on la traite par du gaz carbonique à 900°C (*fig.* 1, spectres 1 et 2).

Par contre, si l'on mélange intimement de la chaux à cette fluorapatite inerte vis-à-vis du gaz carbonique, on constate qu'elle réagit à nouveau en donnant naissance à une apatite carbonatée de type B (*fig.* 1, spectre 3).

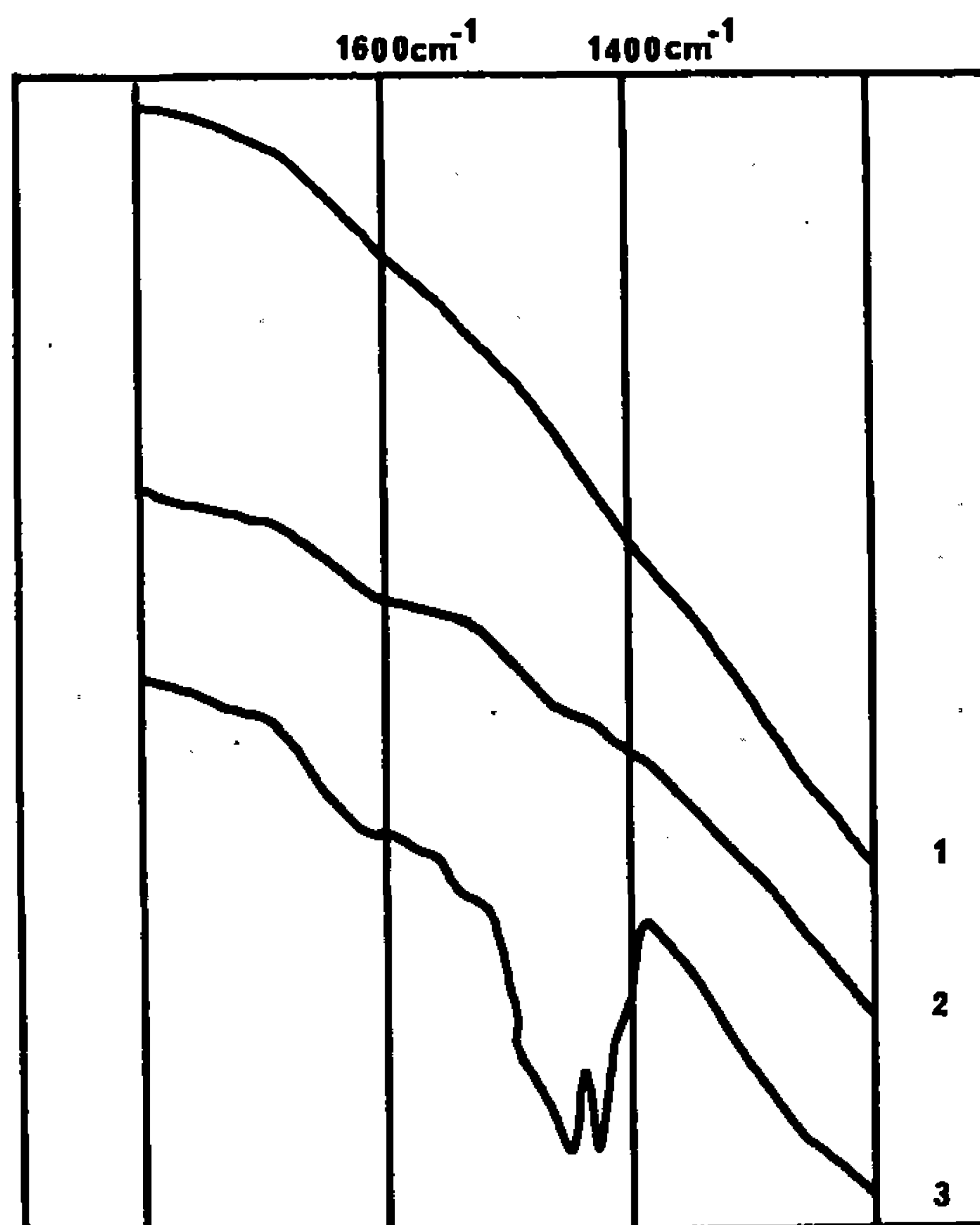


Fig. 1. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge (domaine compris entre 1300 et 1600 cm^{-1}) :

(1) d'une fluorapatite préparée à partir d'une hydroxyapatite;

(2) de cette fluorapatite lavée et traités par le gaz carbonique sec;

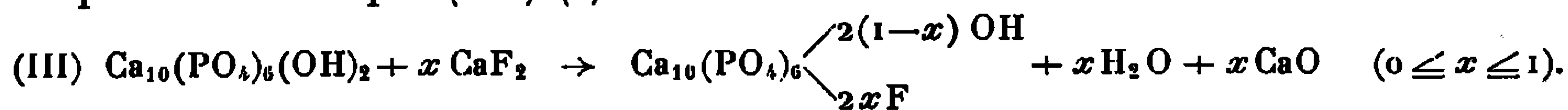
(3) de cette fluorapatite lavée, et traitée par le gaz carbonique sec après l'avoir intimement mélangée à de la chaux.

Enfin, si l'on mélange de la chaux à la fluorapatite préparée à partir du phosphate tricalcique anhydre [réaction (II)] on obtient également par action du gaz carbonique sec à 900° une fluorapatite carbonatée de type B.

Ces résultats nous ont permis d'interpréter les spectres d'absorption dans l'infrarouge des apatites carbonatées obtenues à partir de solutions solides de fluor et d'hydroxyapatite et de préciser de la sorte la structure de l'apatite carbonatée obtenue par action du gaz carbonique sur l'hydroxyapatite.

On sait qu'il est possible de préparer des solutions solides de fluor et d'hydroxyapatite en traitant à 850°C et à l'air, des mélanges d'hydroxy-

apatite et de fluorure de calcium dans des proportions correspondant à l'équation chimique (III) ([6]) :



$$\text{(III)}\quad Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + x\,CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6\begin{cases}2(1-x)\,OH\\ 2x\,F\end{cases} + x\,H_2O + x\,CaO \qquad (0 \leqq x \leqq 1).$$

Nous avons préparé cinq solutions solides de fluor et d'hydroxyapatite correspondant à diverses valeurs de x et nous les avons traitées, à 900°C, par du gaz carbonique sec.

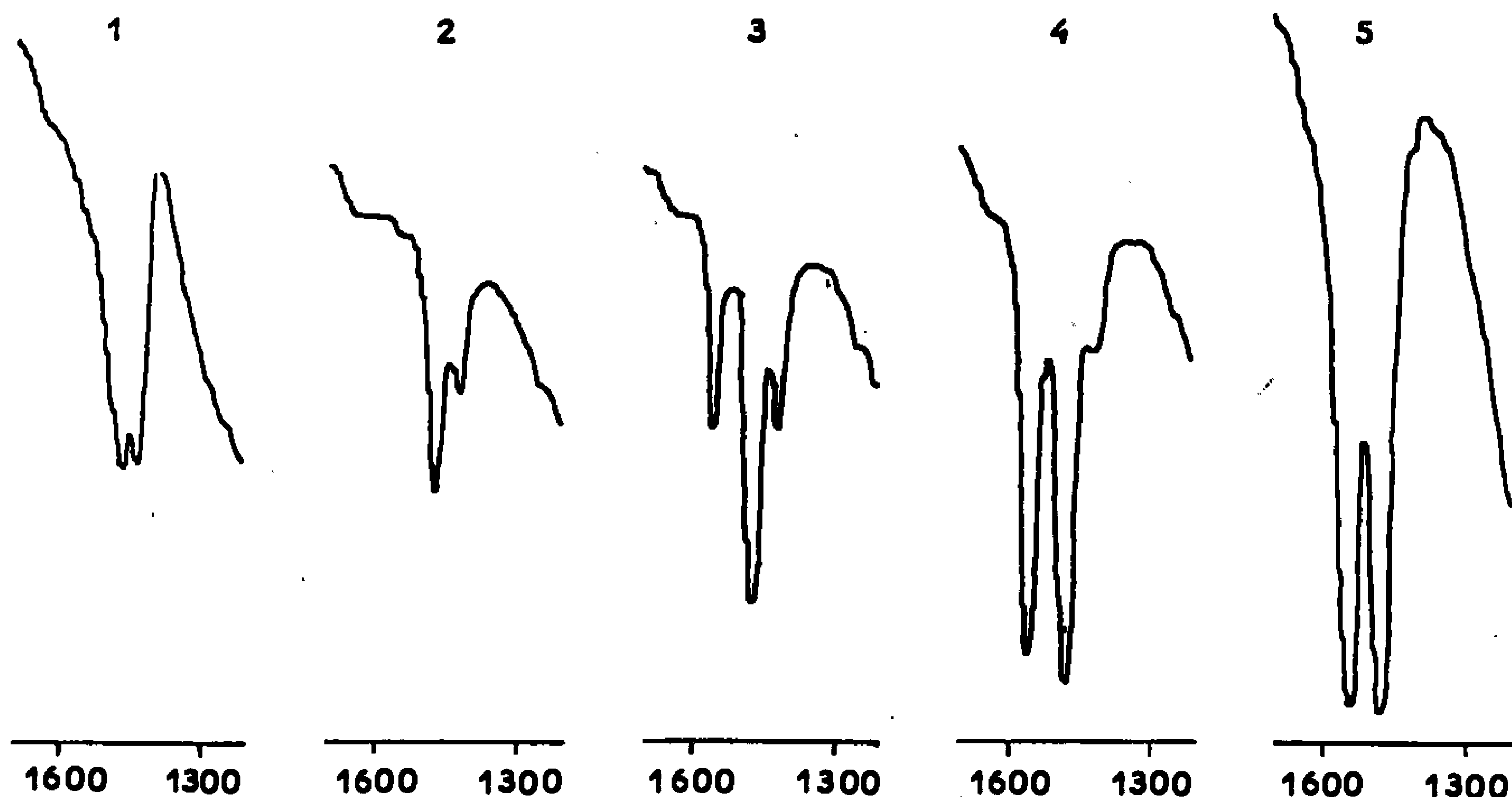


Fig. 2. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge (domaine compris entre 1300 et 1600 cm^{-1}) :
(1) d'une apatite carbonatée de type B;
(2), (3), (4) d'apatites carbonatées obtenues à partir d'apatites mixtes fluor-hydroxylées contenant des proportions décroissantes de fluor;
(5) d'une apatite carbonatée obtenue par la méthode décrite par Wallaeys.

Nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouge des apatites obtenues : nous avons observé, dans le domaine compris entre 1300 et 1600 cm^{-1}, trois bandes caractéristiques des ions carbonate introduits dans le réseau qui présentent un comportement différent lorsque x croît (*fig.* 2) :

— une bande située à 1542 cm^{-1} et dont l'intensité décroît;

— une bande qui se déplace entre 1465 et 1455 cm^{-1} et dont l'intensité semble peu liée à la valeur de x;

— une bande qui se déplace entre 1407 et 1430 cm^{-1} et dont l'intensité croît.

Cela nous a permis d'attribuer avec certitude la bande située à 1542 cm^{-1} aux groupements carbonate localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal : ces ions se trouvent en effet en proportion décroissante lorsque x croît, puisque les ions hydroxyle qui peuvent être substitués par des ions carbonate se trouvent eux-mêmes en proportion décroissante.

De même, la bande qui se déplace entre 1465 et 1455 cm^{-1} doit être attribuée aux groupements carbonate correspondant aux deux types d'apatites (types A et B) : en effet, son intensité ne suit ni la décroissance du nombre de groupements carbonate localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal, ni la croissance du nombre de groupements carbonate qui apparaissent dans les autres sites : en première approximation, on peut considérer qu'il existe une certaine compensation entre ces deux variations.

Enfin, la bande qui se déplace entre 1407 et 1430 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements carbonate correspondant à l'apatite de type B. En effet, son intensité croît lorsque la réaction (III) est de plus en plus avancée, c'est-à-dire lorsqu'on se trouve dans des conditions de plus en plus favorables à la formation de l'apatite carbonatée de type B.

L'ensemble de ces observations permet de montrer que, dans les apatites carbonatées préparées par action du gaz carbonique sec sur l'hydroxy-apatite, les ions carbonate sont uniquement localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal : en effet, le spectre d'absorption dans l'infrarouge de cette apatite (*fig.* 2, courbe 5) ne présente pas la bande caractéristique des groupements carbonate des apatites de type B.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) R. Wallaeys, *C. R. Coll. intern. Chim. pure et appliquée*, Münster, Westphalie, 1954, p. 183.
(2) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 923.
(3) G. Bonel et G. Montel, *Reactivity of Solids* (*5th International Symposium*, Munich, 1964, p. 667).
(4) J. C. Elliott, *Proceedings of the 9th O.R.C.A. Congress*, Pergamon Press, 1963.
(5) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1010.
(6) R. Wallaeys et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 355.

(*Département de Chimie inorganique,
Laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences,*
38, *rue des Trentes-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques réactions du chlorosulfate de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Roger De Jaeger**, **Pierre Legrand** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'anhydride nitreux et le dioxyde d'azote réagissent avec $NOSO_3Cl$ en donnant principalement $(NO)_2S_2O_7$. La réaction entre $NOSO_3Cl$ et $KHSO_4$ conduit à un mélange de $KNOS_2O_7$ et KHS_2O_7 qu'on peut convertir quantitativement en l'un ou en l'autre par action de NOCl ou HCl.

Après avoir étudié successivement l'action de H_2O, HCl et NaCl [1], puis de NH_3 [2] sur $NOSOCl_3$ il nous a paru intéressant, par analogie avec HSO_3Cl [3] de connaître le comportement du chlorosulfate de nitrosyle vis-à-vis de N_2O_3, N_2O_4 et $KHSO_4$ qu'on peut concevoir comme des donneurs plus ou moins forts de O^{2-}.

Dans les deux premiers cas $NOSO_3Cl$, placé sur une fritte dans un réacteur vertical est traité, soit par N_2O_3 liquide à — 10°, soit par le dioxyde d'azote gazeux dilué par de l'azote à température ambiante. L'appareillage est du même type que celui décrit en [3]. La phase gazeuse sortant du réacteur est piégée à — 78°. La réaction paraît rapide; en effet, le dioxyde d'azote par exemple est entièrement absorbé en début de réaction. Comme il s'agit de réactions hétérogènes, la diffusion intervient par la suite, ce qui fait que pour obtenir une réaction totale le temps de contact varie de quelques heures à un jour et demi.

Le spectre infrarouge de la phase gazeuse montre qu'elle est constituée de NOCl dans le premier cas, d'un mélange NOCl + NO_2Cl dans le deuxième. Ni NO_2, ni NO n'apparaissent si l'on prend soin de ne la prélever qu'en début de manipulation.

Le dosage du résidu solide montre l'absence totale de chlore. Le rapport S^{6+}/N^{3+} est légèrement supérieur à 1. Voici quelques exemples de dosages :

TABLEAU I.

Masse (mg).	$Cl^- \times 10^3$ (moles).	$N^{3+} \times 10^3$ (moles).	$S^{6+} \times 10^3$ (moles).	$H^+ \times 10^3$ trouvé.	$\frac{S}{N}$.	$H^+ \times 10^3$ calculé.	Bilan pondéral (mg).
			$N_2O_3 + NOSO_3Cl$.				
100.....	0	0,81 (6)	0,83 (8)	2,49	1,02	2,49	98
100.....	0	0,82	0,84	2,47	1,02	2,50	98,4
			$N_2O_4 + NOSO_3Cl$.				
100.....	0	0,80	0,85	2,48	1,06	2,50	98,4
100.....	0	0,80	0,87	2,57	1,08	2,54	100

Le bilan pondéral, le bilan acidité, le cliché de diffraction X et le thermogramme permettent d'affirmer avec certitude la formation prépondérante de $(NO)_2S_2O_7$. Les réactions peuvent s'écrire :


(I) $$2\,NOSO_3Cl + N_2O_3 \rightarrow 2\,NOCl + (NO)_2S_2O_7;$$

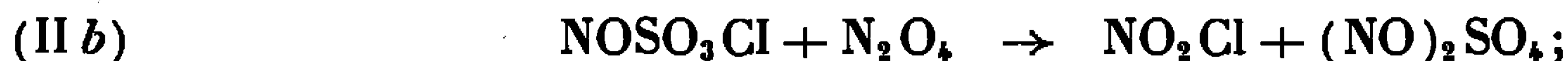

(II) $$2\,NOSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow NOCl + NO_2Cl + (NO)_2S_2O_7.$$

Il est à noter cependant que si (I) et (II) représentent les réactions principales, l'excès de S^{6+} par rapport à N^{3+} est supérieur aux erreurs expérimentales et le bilan pondéral complet de la réaction montre qu'il se forme en faible quantité un polysulfate de nitrosyle qui très vraisemblablement est du trisulfate. Dans ce cas, le rapport moléculaire trisulfate/disulfate + trisulfate varie entre 0,05 et 0,15. Le bilan pondéral et l'acidité du tableau I sont calculés avec cette hypothèse. Le trisulfate se forme probablement par la réaction lente :


(III) $$(NO)_2S_2O_7 + NOSO_3Cl \rightarrow (NO)_2S_3O_{10} + NOCl.$$

Si nous n'avons pas explicitement vérifié (III) nous avons cependant constaté que le mélange équimoléculaire de disulfate et de chlorosulfate de nitrosyle perdait lentement NOCl et ceci dès la température ambiante.

Par analogie avec HSO_3Cl où l'on a pu mettre $NOHSO_4$ en évidence [3] on peut imaginer que les réactions (I) et (II) se font en réalité par l'intermédiaire d'un monomère instable. Ainsi, par exemple :


(II *b*) $$NOSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow NO_2Cl + (NO)_2SO_4;$$


(II *c*) $$(NO)_2SO_4 + NOSO_3Cl \rightarrow NOCl + (NO)_2S_2O_7.$$

Toujours est-il que NO_3^- dans $NO_3^-NO^+$ et NO_2^- dans $NO_2^-NO^+$ fonctionnent comme donneurs de O^{--} vis-à-vis de $NOSO_3^+$.

Par analogie avec HSO_3Cl on pouvait s'attendre à


(IV) $$KHSO_4 + NOSO_3Cl \rightarrow HCl + KNOS_2O_7.$$

Il avait été fait allusion à cette réaction dans [5].

En fait en mélangeant en boîte sèche $KHSO_4$ commercial à 99 % minimal à $NOSO_3Cl$ mole à mole, on constate que l'échantillon ainsi réalisé perd du poids dès la température ambiante.

Si la réaction est conduite en régime isotherme à 50° pour rester en dessous du seuil de décomposition de $NOSO_3Cl$ (70°), on constate que la perte de masse au palier final est supérieure à celle qu'exigerait (IV).

Par ailleurs, les résultats de dosage du résidu solide (tableau II) conduisent à admettre qu'il s'agit d'un mélange de KHS_2O_7 et $KNOS_2O_7$ dont on retrouve les principales raies sur le cliché de diffraction X.

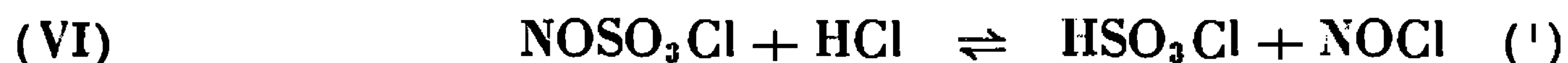
Par spectroscopie infrarouge on détecte dans la phase volatile la présence simultanée de HCl et NOCl. On a donc en plus de (IV) la réaction


(V) $$KHSO_4 + NOSO_3Cl \rightarrow NOCl + KHS_2O_7.$$

TABLEAU II.

	Masse (mg).	$N \times 10^3$ (moles).	$S \times 10^3$ (moles).	$Cl \times 10^3$ (moles).	$H^+ \times 10^3$.	$KHS_2O_7 \times 10^3$ (moles).	$KNOS_2O_7 \times 10^3$ (moles).	Bilan pondéral.	$H^+ \times 10^3$ calculé.
1.	100...	0,19	0,86	0	1,46	0,24	0,19	98,4	1,48
2.	100...	0,20	0,86	0	1,47	0,23	0,20	98,6	1,49
3.	100...	0,40 (5)	0,81 (4)	0	1,60	0	0,40 (5)	99,2	1,60
4.	100...	0	0,91	0	1,38	0,45 (5)	0	98,4	1,36

Si la réaction (IV) s'interprète facilement par une élimination de HCl entre $KHSO_4$ et $NOSO_3Cl$ avec condensation, la réaction (V) telle quelle, ne peut s'interpréter que par une décomposition de $NOSO_3Cl$ en NOCl et SO_3, ce qui nous paraît peu probable car le début de décomposition se situe vers 70°. Par ailleurs, si SO_3 réagit avec $KHSO_4$ [4] cette condensation ne peut être quantitative dans les conditions expérimentales. Par contre, en imaginant que HCl produit en (IV) donne lieu à


(VI) $NOSO_3Cl + HCl \rightleftharpoons HSO_3Cl + NOCl$ [1]

suivie de


(VII) $HSO_3Cl + KHSO_4 \rightarrow KHS_2O_7 + HCl$ [3],

tous les produits de réaction se trouvent expliqués par des réactions vérifiées par ailleurs.

Un argument en faveur des réactions (VI) et (VII) peut être trouvé dans la comparaison du comportement de $KHSO_4$ et $NOHSO_4$ [1] vis-à-vis de $NOSO_3Cl$.

Si dans le premier cas, le rapport $KHS_2O_7/(KHS_2O_7 + KNOS_2O_7)$ est voisin de 0,54; dans le deuxième, $NOHS_2O_7/(NOHS_2O_7 + (NO)_2S_2O_7)$ gravite autour de 0,8.

Si dans les deux cas on a la réaction (VI), avec $KHSO_4$ on a (VII) et avec $NOHSO_4$:


(VII') $HSO_3Cl + NOHSO_4 \rightarrow NOHS_2O_7 + HCl$ [6].

Or (VII') est une réaction rapide, alors que (VII) est une réaction lente nécessitant plusieurs heures pour être complète.

Donc dans le cas (VII') HSO_3Cl est consommé rapidement avec formation de HCl; (VI) est déplacé vers la droite. Au contraire, (VII) étant lente, HSO_3Cl est consommé plus lentement, il se forme moins de HCl, $NOSO_3Cl$ disparaît moins vite, et (IV) prend une part plus importante dans le bilan global. Le mélange $KHS_2O_7 + KNOS_2O_7$ peut être transformé quantitativement en $KNOS_2O_7$ isolé et caractérisé d'après les données de [5] ou en KHS_2O_7 (tableau II, lignes 3 et 4) par action, soit de NOCl suivant


$KHS_2O_7 + NOCl \rightarrow KNOS_2O_2 + HCl$,

soit de HCl ([5]) suivant



$$KNOS_2O_7 + HCl \rightarrow KHS_2O_7 + NOCl$$

qui est donc une réaction réversible.

En envisageant les réactions de type (IV) sous forme d'un transfert partiel de O^{--} de XSO_4^- à $NOSO_3^+$ on pourrait expliquer par un même mécanisme fondamental la plupart des réactions de $NOSO_3Cl$.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

([1]) R. De Jaeger, B. Vandorpe et J. Heubel, *Rev. Chim. Min.*, 4, 1967, p. 195.

([2]) R. De Jaeger, P. Legrand, E. Puskaric et J. Heubel, *Rev. Chim. Min.* (sous presse).

([3]) M. Wartel, S. Noël et J. Heubel, *Rev. Chim. Min.*, 4, 1967, p. 181.

([4]) Schultz et Sellack, *Chem. Ber.*, 4, 1871, p. 111.

([5]) P. Legrand, M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1425.

([6]) M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5509.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale* C 8, B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* NiF_2-BaF_2 *et* MnF_2-BaF_2. Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins** et **Maurice Samouël**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système NiF_2-BaF_2 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de mettre en évidence quatre composés : Ni_3BaF_8, $Ni_3Ba_2F_{10}$, $NiBaF_4$ et $NiBa_2F_6$. Les deux premiers se décomposent par réaction péritectique respectivement à 1000 et 977°. $NiBaF_4$ fond sans décomposition à 977°. $NiBa_2F_6$ fond en limite de congruence à 890°. Une seule phase se manifeste dans le système MnF_2-BaF_2 : $MnBaF_4$. $NiBaF_4$ et $MnBaF_4$ sont orthorhombiques. Hormis $NiBa_2F_6$, tous ces composés sont nouveaux.

NiF_2 est obtenu par déshydratation lente de NiF_2, $4\,H_2O$ sous gaz fluorhydrique. La température finale, 1000°, est maintenue pendant 1 h pour fluorer les traces d'oxyde provenant de l'hydrolyse de NiF_2 par l'eau de son hydrate. MnF_2 est préparé par thermolyse de NH_4MnF_3 à 350° sous azote.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide de NiF_2-BaF_2 a été établi en utilisant les courbes d'échauffement de mélanges recuits à 850° pendant 18 h. Les échantillons sont placés dans un creuset en platine fermé par un couvercle cylindrique en platine ce qui permet d'éviter la volatilisation des mélanges riches en NiF_2. Dans ces conditions, nous avons pu étudier le diagramme d'équilibre de NiF_2-BaF_2 dans tout le domaine de concentrations (*fig.*). Nous obtenons 1343° comme température de fusion de NiF_2.

Quatre composés se manifestent. Ils correspondent à l'union des deux fluorures NiF_2 et BaF_2 dans les rapports, en moles, 3/1, 3/2, 1/1 et 1/2.

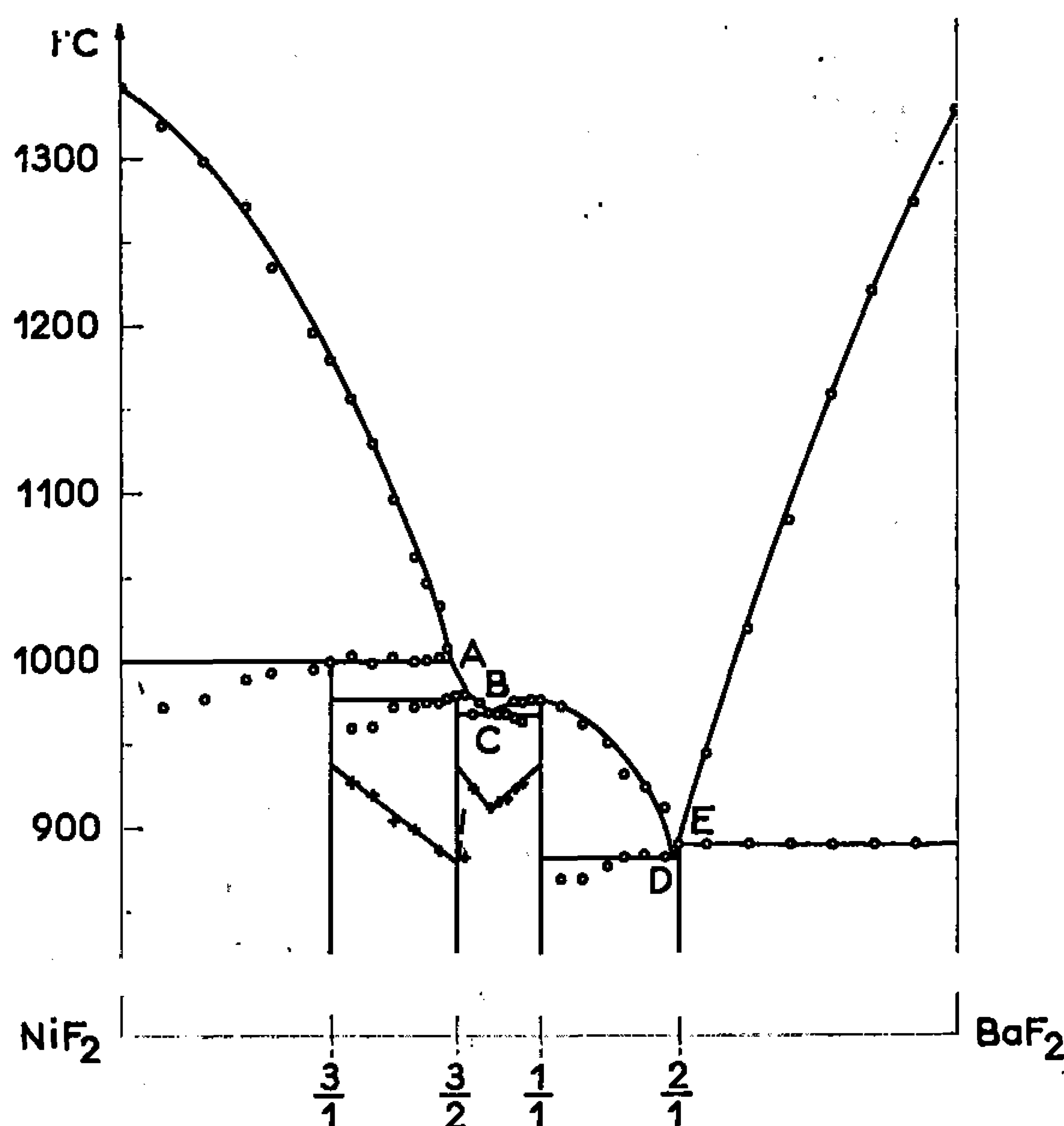
Tableau I.

Ni_3BaF_8				$Ni_3Ba_2F_{10}$			
d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
7,25	tf	3,15	f	8,46	tf	2,78	f
6,36	tf	3,13	m	5,55	tf	2,73	f
5,09	tf	3,12	m	4,69	f	2,71	f
4,58	m	3,04	floue	4,09	f	2,53	tf
3,80	tf	2,93	m	4,05	f	2,46	m
3,68	m	2,81	f	3,90	f	2,39	f
3,65	f	2,77	tf	3,45	f	2,35	tf
3,54	tf	2,75	tf	3,20	TF	2,30	f
3,46	f	2,73	F	3,17	f	2,28	m
3,41	f	2,39	f	3,15	F	2,12	F
3,33	m	2,34	m	3,05	F	2,11	f
3,27	TF	2,31	tf	2,95	m	2,04	tf
3,19	f	2,29	tf	2,86	f	2,02	f

$NiBaF_4$ fond sans décomposition à 977°. Il forme un eutectique (C) avec $Ni_3Ba_2F_{10}$ à 968° pour 44 moles BaF_2 % et avec $NiBa_2F_6$ à 882° pour 66 moles BaF_2 % (D). $NiBaF_4$ donne une courbe de fusion présentant un maximum très aplati.

Ni_3BaF_8 et $Ni_3Ba_2F_{10}$ se décomposent par réaction péritectique respectivement à 1000 et 977°. Le premier donne NiF_2 et le liquide péritectique A (39,5 moles BaF_2 %), le second se décompose en Ni_3BaF_8 et en un liquide péritectique B (42 moles BaF_2 %).

La caractérisation de $NiBa_2F_6$ par rayons X se fait sans difficulté mais est délicate par analyse thermique. En effet, un seul palier d'invariance est visible entre $NiBaF_4$ et BaF_2. Cependant, un écart de 8° est



systématiquement observé entre les concentrations de 60 à 66 moles BaF_2 % ($t = 882°$) et celles comprises entre 66,6 et BaF_2 ($t = 890°$). De plus, dans nos conditions opératoires, nous n'avons pas observé de décomposition de $NiBa_2F_6$ dans l'état solide. Ces faits militent donc, pour $NiBa_2F_6$, en faveur d'une fusion en limite de congruence à 890°.

$NiBa_2F_6$ est quadratique ([1]). Ni_3BaF_8, $Ni_3Ba_2F_{10}$ et $NiBaF_4$ se forment dans l'état solide en chauffant NiF_2 et BaF_2 en proportions stœchiométriques à 850° pendant 18 h. Les distances interréticulaires de Ni_3BaF_8 et $Ni_3Ba_2F_{10}$ sont rassemblées dans le tableau I.

Dans nos conditions opératoires, nous avons obtenu une seule combinaison entre MnF_2 et BaF_2 : $MnBaF_4$; elle se forme par chauffage à 750° des deux fluorures dans le rapport 1/1.

$BaMnF_4$ et $BaNiF_4$ s'indexent dans le système orthorhombique; voici les paramètres et les densités expérimentales :

	a.	*b*.	*c*.	Densité exp.
$MnBaF_4$...........	15,08	4,22	5,99	4,72
$NiBaF_4$...........	14,46	4,15	5,80	5,12

TABLEAU II.

NiBaF₄				MnBaF₄			
$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.
4,52	4,52	2 0 1	m	7,54	7,54	2 0 0	ttf
3,61	3,61	4 0 0	m	4,69	4,69	2 0 1	m
3,29	3,29	1 1 1	TF	3,77	3,77	4 0 0	m
3,14	3,14	3 1 0	m	3,37	3,36	1 1 1	TF
3,07	3,07	4 0 1	m	3,23	3,23	3 1 0	m
2,895	2,898	0 0 2	m	3,19	3,19	4 0 1	F
2,763	2,764	3 1 1	m	2,993	2,995	0 0 2	m
2,412	2,410	6 0 0	ttf	2,842	2,843	3 1 1	f
2,344	2,344	1 1 2	m	2,519	2,513	6 0 0	ttf
2,259	2,261	4 0 2	m	2,408	2,409	1 1 2	f
2,223	2,225	6 0 1	tf	2,344	2,344	4 0 2	m
2,194	2,196	5 1 1	m	2,322	2,317	6 0 1	tf
2,131	2,131	3 1 2	F	2,271	2,270	5 1 1	F
2,073	2,075	0 2 0	F	2,197	2,195	3 1 2	F
1,889	1,886	2 2 1	f	2,108	2,108	0 2 0	F
1,870	1,867	2 0 3	f	1,929	1,929	2 0 3	f
1,851	1,849	7 1 0	f	1,922	1,923	2 2 1	m
1,838	1,836	5 1 2	tf	1,899	1,897	5 1 2	f
1,802	1,800	4 2 0	f	1,841	1,840	4 2 0	f
1,741	1,739	1 1 3	m	1,801	1,798	8 0 1	m
1,728	1,726	8 0 1	f	1,793	1,791	1 1 3	f
1,720	1,719	4 2 1	f	1,766	1,764	4 0 3	f
1,706	1,704	4 0 3	f	1,761	1,759	4 2 1	m
1,688	1,687	0 2 2	m	1,725	1,723	0 2 2	m
1,648	1,647	3 1 3	f	1,700	1,698	3 1 3	tf
1,561	1,559	7 1 2	f	1,616	1,615	7 1 2	f
1,533	1,534	8 0 2	m	1,569	1,567	4 2 2	f
1,519	1,518	6 2 1	tf	1,559	1,559	6 2 1	ttf
1,508	1,508	6 0 3	tf	1,550	1,548	5 1 3	tf
1,499	1,498	5 1 3	f	1,497	1,497	0 0 4	tf
1,450	1,450	0 0 4	f	1,423	1,423	2 2 3	f
1,390	1,388	2 2 3	f	1,407	1,405	8 2 0	ttf
1,363	1,362	1 1 4	tf	1,393	1,391	4 0 4	ttf
1,347	1,345	4 0 4	tf	1,382	1,381	9 1 2	ttf
1,340	1,340	1 3 1	f	1,372	1,370	8 0 3	f
1,328	1,327	8 2 1	f	1,364	1,363	1 3 1	f

Les densités impliquent 4 molécules par maille. Les spectres X figurent au tableau II. Les règles d'existence sont les suivantes : hkl, $h + k = 2n$ et $00l$, $l = 2n$, ce qui conduit au groupe d'espace D_2^5-C 222_1. Ce groupe d'espace a été également retenu pour $FeBaF_4$, préparé antérieurement [2]. $NiBaF_4$, $MnBaF_4$, $FeBaF_4$ ont de plus une maille cristalline voisine et un même nombre de molécules par maille. Ces trois composés sont donc probablement isotypes.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) H. G. VON SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1-12.
(2) R. DE PAPE et J. RAVEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3283-3285.

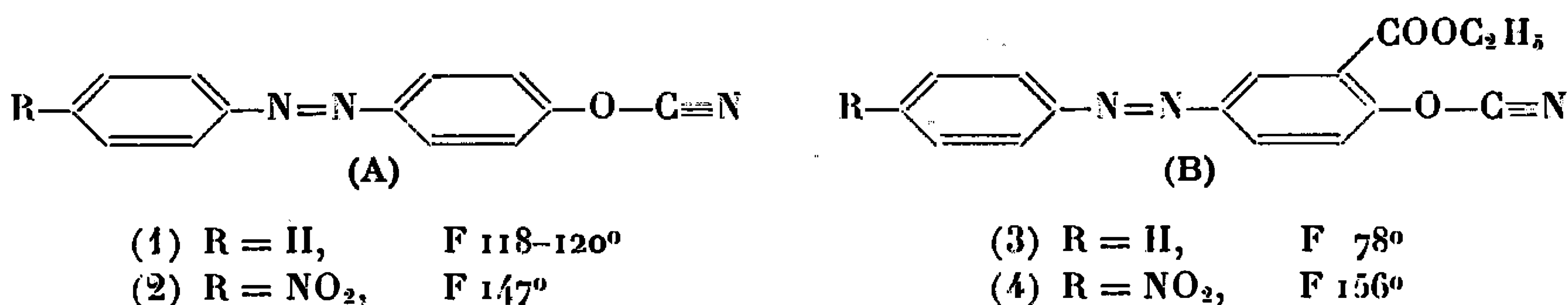
(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters cyaniques dérivés d'azophénols.* Note (*)
de MM. **Mir Hedayatullah** et **Ayrton Nunès**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude de la réactivité du cyanato-4 azobenzène et du cyanato-4 nitro-4′ azobenzène. Synthèse de benzoxazinones à partir des esters cyaniques dérivés de l'hydroxy-4 carbéthoxy-3 azobenzène et de l'hydroxy-4 carbéthoxy-3 nitro-4′ azobenzène par cyclisation intra et intermoléculaire.

Au cours de précédentes recherches sur la réactivité des phénols vis-à-vis des halogénures de cyanogène, deux d'entre nous ([1]) ont examiné les différentes méthodes susceptibles de conduire aux esters de l'acide cyanique et procédé à l'étude systématique de certains de ces composés.

Poursuivant ces recherches, nous avons été amenés à préparer les esters cyaniques dérivés de l'hydroxy-4 azobenzène, de l'hydroxy-4 nitro-4′ azobenzène, de l'ester éthylique de l'hydroxy-4 carboxy-3 azobenzène et de l'ester éthylique de l'hydroxy-4 carboxy-3 nitro-4′ azobenzène.



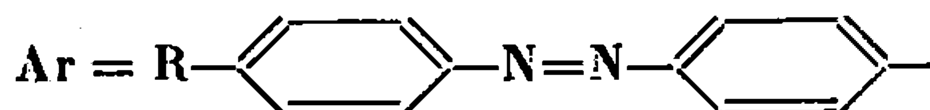
Ces esters cyaniques se forment en introduisant vers 0°, la quantité stœchiométrique de triéthylamine dans un mélange équimoléculaire de phénol et de bromure de cyanogène en solution dans l'acétone,

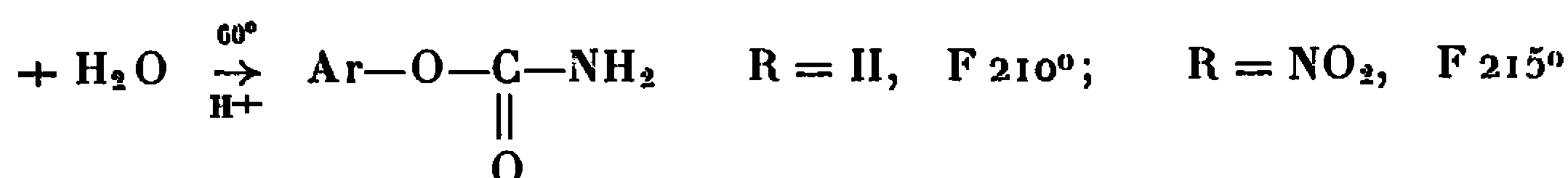


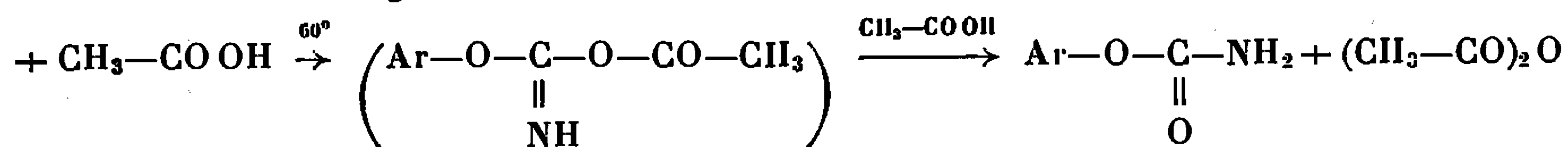
$$\mathrm{Ar{-}OH + BrCN + (C_2H_5)_3N \rightarrow Ar{-}O{-}C{\equiv}N + (C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}H.\overset{\ominus}{Br}}$$

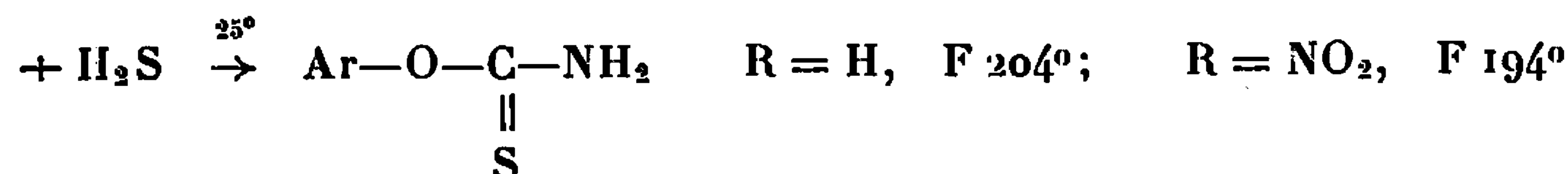
Nous avons étudié sur les cyanates (1) et (2), l'action de l'eau en milieu acide, de l'acide acétique pur, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydroxylamine, de l'hydrazine, des phénols et des amines correspondants et isolé les nouveaux composés formés.

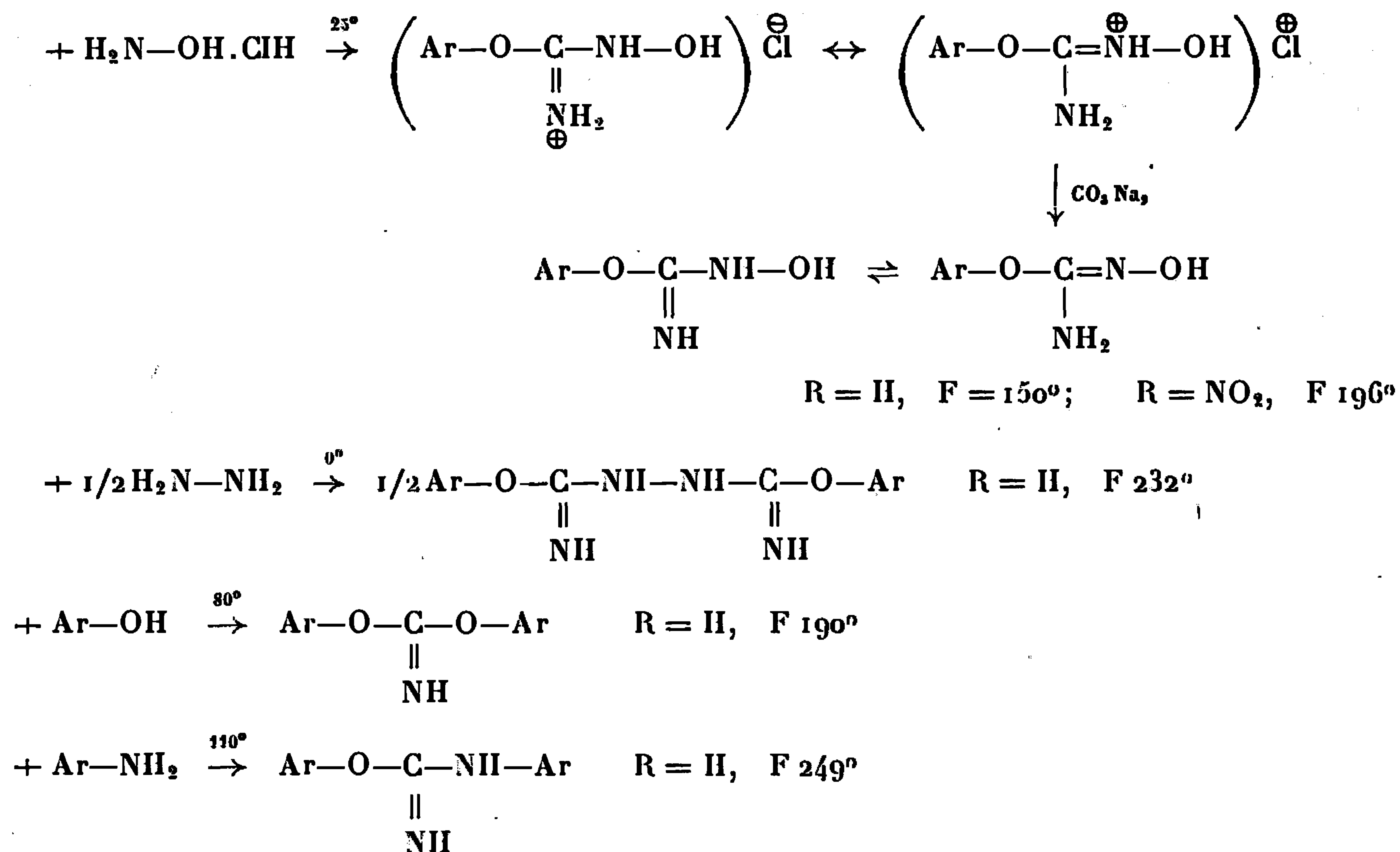
Ar—O—C≡N,



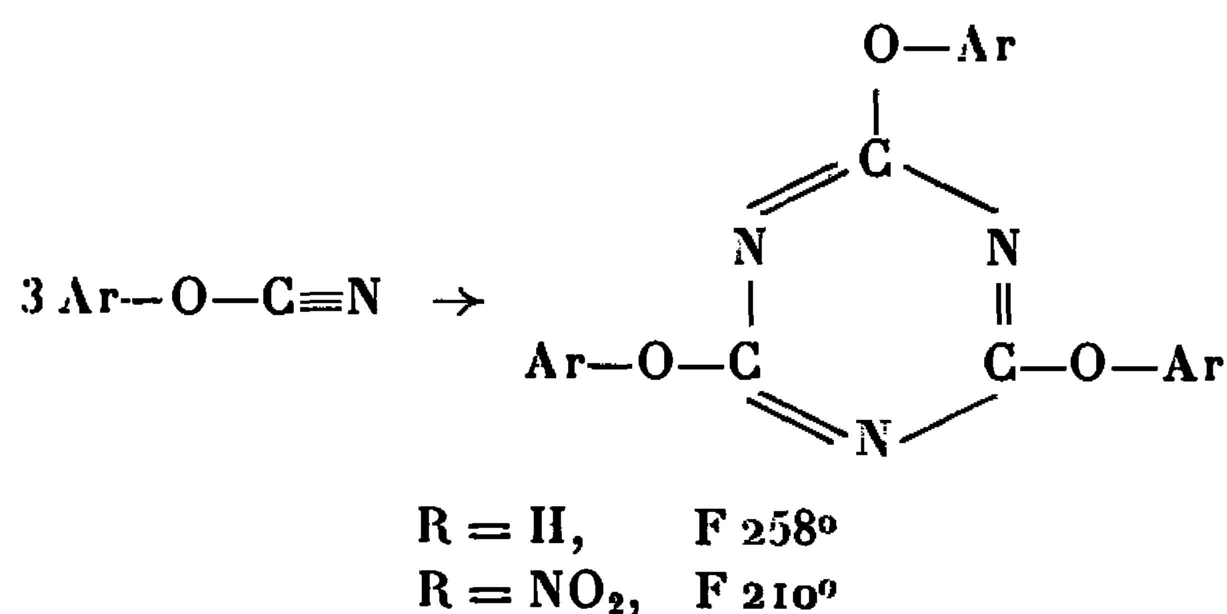




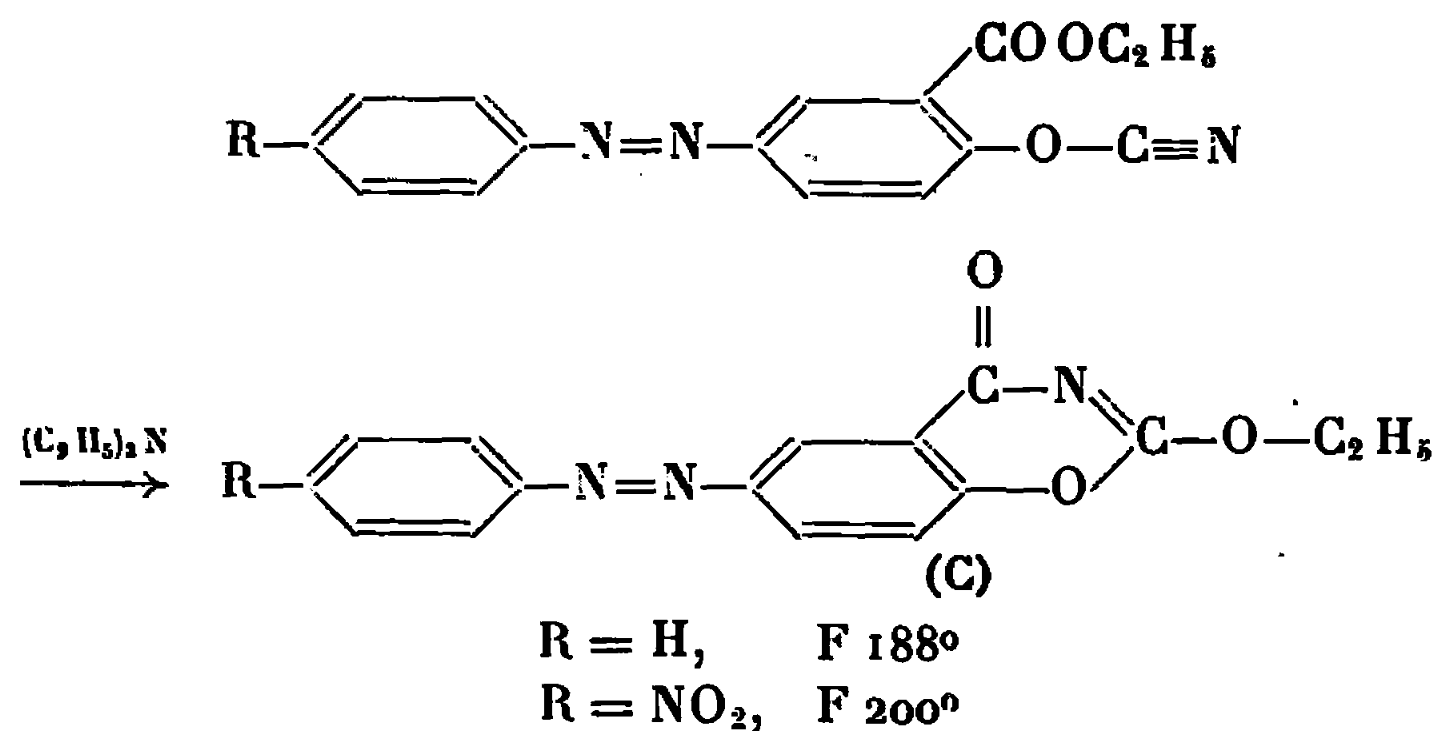




Nous avons observé par ailleurs que les esters cyaniques (1) et (2), soumis à l'action du chlorure d'aluminium anhydre vers 100°, se transforment en triesters cyanuriques correspondants :



Il nous est apparu ensuite que les cyanates (3) et (4), par action de la triéthylamine en milieu acétonique, vers 30°, se comportent comme les cyanates des phénols plus simples [2] en conduisant par cyclisation à des benzoxazinones substituées en position 2 par le groupe éthoxy (C) :



Les esters cyaniques (3) et (4) chauffés avec l'aniline, en milieu de toluène à ébullition, se transforment en benzoxazinones substituées en position 2 par le reste C_6H_5—NH—

$$(B) + C_6H_5{-}NH_2 \rightarrow R{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(COOC_2H_5){-}O{-}C({=}NH){-}NH{-}C_6H_5 \xrightarrow{-C_2H_5OH}$$

$$R{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}[\text{benzoxazinone}]{-}C{-}NH{-}C_6H_5$$

(D)

R = H, F 295°

R = NO_2 F 330°

La même réaction effectuée en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide benzoïque, puis d'aniline conduit aux mêmes benzoxazinones. Dans ce cas, le mécanisme réactionnel serait le suivant ([3]) :

$$Ar'{-}O{-}C{\equiv}N| + \ominus|\bar{O}|{-}C({=}O){-}C_6H_5 \; H^{\oplus} \rightarrow \left[Ar'{-}O{-}C({=}NH){-}O{-}C({=}O){-}C_6H_5\right] \xrightarrow[20^\circ]{C_6H_5NH_2} Ar'{-}O{-}C({=}NH){-}NH{-}C_6H_5 + C_6H_5COOH \xrightarrow{-C_2H_5OH} (D)$$

$$Ar' = R{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(COOC_2H_5){-}$$

L'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge, dans l'ultraviolet et dans le visible de tous les composés que nous avons synthétisés dans ce travail a été effectuée ainsi que la comparaison de ces spectres, dans le cas des cyanates (1) et (2) avec ceux de leurs isomères, les isocyanato-4 azobenzène et isocyanato-4 nitro-4' azobenzène.

$$R{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}O$$

R = H, R = NO_2

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4029; 258, 1964, p. 606; 260, 1965, p. 2839 et 3985. — M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 416-430.

(2) E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider et K. F. Wedemeyer, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3036.

(3) D. Martin, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3286.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Succinoylation du triméthylène*-1.1′ *ferrocène*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Monin** et **Jean Tirouflet**, transmise par M. Henri Normant.

Les deux acides cétones 2 *b* et 3 *b* obtenus concurremment dans la succinoylation du triméthylène-1.1′ ferrocène sont identifiés grâce à un cycle de transformations conduisant finalement aux deux triméthylène-1.1′ tétraméthylène ferrocènes 7 et 8. Les structures proposées pour les différents composés isolés sont confirmées par spectroscopie R. M. N.

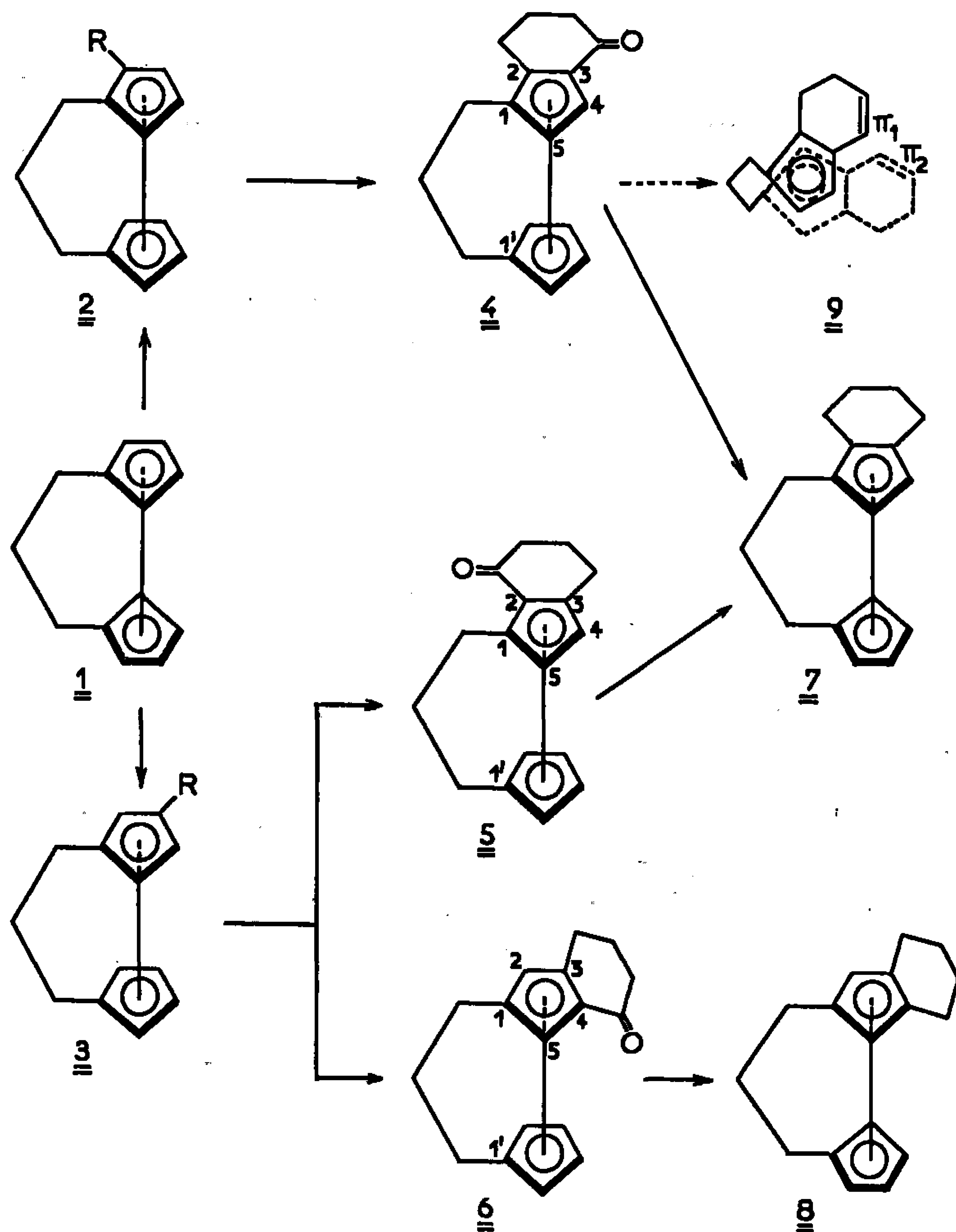
La recherche de structures métallocéniques rigides telles que 4, 5 et 6 présente un intérêt théorique certain. Ces structures constituent tout d'abord une voie d'accès à des molécules modèles qui autoriseraient l'étude d'interactions de systèmes insaturés « superposés » analogues à ceux représentés en π_1-π_2 pour le composé 9. D'autre part, les cétones 4 à 6 sont des modèles appropriés pour l'étude de l'anisotropie du groupement carbonyle en R. M. N., car le « blocage » du noyau ferrocénique impose une géométrie connue.

Le « blocage » du squelette métallocénique est réalisé au départ du triméthylène-1.1′ ferrocène 1 ([1]). L'action, dans les conditions d'une monosubstitution, du chlorure de butanoyle-oate de méthyle sur ce composé conduit normalement aux deux esters-cétones attendus ($C_{18}H_{20}FeO_3$) : 2 *a*, huile brune et 3 *a*, cristaux orangés, F 81°.

Ces esters, facilement séparables par chromatographie sur acide silicique (éluant : benzène/éther anhydre, 5/1), conduisent aux acides isomères correspondants : acide γ-[(triméthylène-2.1′) ferrocényl] γ-oxobutyrique 2 *b* ($C_{17}H_{18}FeO_3$), F 131° et acide γ-[(triméthylène-3.1′) ferrocényl] γ-oxobutyrique 3 *b* ($C_{17}H_{18}FeO_3$), F 128°. Les deux acides sont finalement obtenus dans les proportions 3 *b*/2 *b* $\simeq$ 5/3.

L'identification de ces deux acides utilise un procédé général que nous avons déjà signalé dans des cas analogues [(2), (3)]. Les acides 2 *b* et 3 *b* sont d'abord réduits (Zn/Hg, milieu hétérogène : eau, éthanol + benzène) en acides γ-[(triméthylène) ferrocényl] butyriques. L'acide γ-[(triméthylène-2.1′) ferrocényl] butyrique ($C_{17}H_{20}FeO_2$), 2 *c*, fond à 119°. L'isomère 3 *c*, ponté en 3.1′, fond à 101°.

Par cyclisation (anhydride trifluoroacétique), l'acide 2 *c* donne une seule cétone 4 : [α^3-oxotétraméthylène]-2.3 triméthylène-1.1′ ferrocène ($C_{17}H_{18}FeO$), F 115°. L'acide 3 *c*, traité dans les mêmes conditions, conduit à deux cétones facilement séparables par chromatographie sur acide silicique (éluant : benzène/éther anhydre, 5/1). La cétone 5, [α^2-oxotétraméthylène]-2.3 triméthylène-1.1′ ferrocène ($C_{17}H_{18}FeO$), F 61°, est éluée en tête de colonne. La cétone isomère 6 [α^4-oxotétraméthylène]-3.4 triméthylène-1.1′ ferrocène ($C_{17}H_{18}FeO$) fond à 122°. Ces deux cétones sont obtenues sensiblement dans la proportion cétone 6/cétone 5 $\simeq$ 7/5.



Le dénombrement des cétones isolées respectivement au départ des acides 2 *c* et 3 *c* identifie ces acides sans ambiguïté.

Pour établir les structures respectives des cétones 5 et 6, les trois composés 4, 5 et 6 ont été réduits en carbures selon Clemmensen. Les deux cétones 4 et 5 conduisent au même carbure 7 : tétraméthylène-2.3 triméthylène-1.1′ ferrocène ($C_{17}H_{20}Fe$), huile orange, purifiée par chromatographie en phase vapeur. Les deux échantillons du carbure 7 ont été identifiés par leurs spectres infrarouges et leurs caractéristiques physiques.

La cétone 6 donne le carbure isomère 8 : tétraméthylène-3.4 triméthylène-1.1′ ferrocène ($C_{17}H_{20}Fe$), F 68°. Le carbure 8 se différencie nettement du carbure 7 (spectre infrarouge et temps de rétention en C. P. V.).

Données R. M. N. — Les données suivantes concernent respectivement les valeurs de $|\delta|$ (10^{-6}/T. M. S.), de la multiplicité du signal et de son intensité pour les deux composés 2 *b* et 3 *b* dans la zone caractéristique des protons cyclopentadiéniques (solutions dans $CDCl_3$).

2 *b* : 4,63 (*t*, 1); 4,28 (*d*, 2); 4,23 (*t* ?, 1); 3,98 (*m*, 1); 3,88 (*m*, 2);

3 *b* : 4,66 (*d*, 2); 4,20-4,33 (*m*, 3); 4,08 (*m*, 1); 3,90 (*m*, 1).

Les signaux apparaissant aux champs faibles (4,63 et 4,66) sont certainement caractéristiques des protons portés en α du substituant R et le rapport des intensités trouvées pour ce signal impose obligatoirement les structures proposées. L'attribution des trois autres signaux reste beaucoup plus délicate.

Par contre, l'analyse des spectres des cétones 4 à 6 peut être plus poussée. Les attributions suivantes apparaissent indiscutables.

	Protons.			
	H_2.	H_4.	H_5.	H'.
Cétone 4.......	–	4,72 (*d*)	4,30 (*d*)	4,20 (*m*, 2) + 3,81 (*m*, 2)
» 5.......	–	4,26 (*d*) +	4,34 (*d*)	4,08 (*m*, 2) + 3,85 (*m*, 2)
» 6.......	4,34 (*d*)	–	4,66 (*d*)	4,18 (*m*, 1) + 4,04 (*m*, 3)

Les constantes de couplage des doublets ($J_{4,5}$ = 2,6 c/s pour la cétone 4; $J_{4,5}$ = 2,3 c/s pour la cétone 5 et $J_{2,5} \simeq 1$ c/s pour la cétone 6) sont également nettement caractéristiques des positions relatives des différents protons considérés [4]. Toutes ces données confirment les structures proposées.

Nous indiquerons ultérieurement l'analyse des signaux des protons H' qui subissent l'influence du cône d'anisotropie du groupe carbonyle.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fisch et V. Schlatter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 316.

(2) J. Tirouflet, J. P. Monin, G. Tainturier et R. Dabard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 433.

(3) G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 595 et 600.

(4) M. I. Levenberg et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2634.

(*Laboratoire de Chimie organique générale,*
Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acidolyse d'acétals par l'acide formique.*

Note (*) de M. **Alain Gorgues**, présentée par M. Henri Normant.

Transformation des acétals en aldéhydes sous l'action de l'acide formique. Application à des aldéhydes fragiles et des acétals difficilement hydrolysables. Préparation des aldéhydes bromo et iodopropargyliques.

Cette Note a essentiellement pour but d'attirer l'attention des chimistes sur une méthode simple de régénération des aldéhydes à partir de leurs acétals.

On sait que de nombreuses méthodes de synthèses des aldéhydes conduisant dans leur avant-dernier stade à un acétal, sont parfois handicapées par les difficultés rencontrées au cours de l'hydrolyse finale dues, soit à une trop grande stabilité de l'acétal, soit au contraire à sa fragilité ou à celle de l'aldéhyde en milieu acide.

La possibilité d'une scission par simple dissolution dans l'acide formique commercial a été découverte au cours d'une étude d'acétals diacétyléniques conjugués qui fera l'objet d'une prochaine Note. Une étude bibliographique nous a montré que cette méthode n'était pas entièrement originale : elle a été proposée dans un brevet ([1]) pour régénérer HCHO et CH_3-CHO de leur acétal :



$$R-CH(OEt)_2 + 2HCO_2H \rightarrow R-CHO + 2H-CO_2Et + H_2O,$$

mais son auteur ne semble pas avoir pressenti l'intérêt de l'extension de cette réaction aux acétals plus difficilement hydrolysables par les méthodes classiques.

Nous avons étudié la généralisation de cette méthode à des acétals variés et en particulier à des acétals dérivés d'aldéhydes peu stables tels que les aldéhydes α-acétyléniques ou difficilement hydrolysés tel que $CCl_3-CH=CH-CH(OEt)_2$. Le tableau ci-après résume quelques-uns de nos essais ; signalons que cette méthode a été également appliquée avec succès dans un laboratoire voisin à la préparation d'aldéhydes-nitriles succiniques ([2]).

La formolyse est beaucoup plus rapide que l'hydrolyse ; signalons par exemple que :

a. d'après Durand ([4]), l'hydrolyse des acétals α-acétyléniques nécessite un chauffage de 5 h sous azote de leur émulsion avec une solution aqueuse d'acide oxalique ;

b. d'après Le Coq et Levas ([3]), la préparation de $CCl_3-CH=CH-CHO$ ne donne des rendements acceptables (40 %) qu'après une agitation de 7 à 12 h de l'acétal avec une solution de H_2SO_4 2 N.

L'isolement de l'aldéhyde formé est particulièrement facile lorsque celui-ci est peu volatil puisqu'il suffit d'évaporer l'excès de HCO_2H et le formiate d'éthyle. Dans les autres cas, l'aldéhyde est extrait par CCl_4 ou $CHCl_3$ après dilution du mélange.

TABLEAU I.

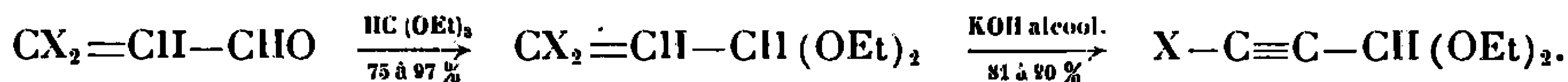
Aldéhyde.	Rdt %.	Acétal (g).	HCO_2H (cm³).	Conditions opératoires.
$CBr_2=CH—CHO$	58	5,8	5	10 mn à 100°
$CI_2=CH—CHO$	91	3,8	5	15 mn à température ord. (a)
$CI_2=CCl—CHO$	91	8,3	10	10 » » » (a)
$CCl_3—CH=CH—CHO$	55	(b)	100	2 h » »
$C_6H_5—(CH_2)_3—CHO$	62	15,5	100	45 mn à 90°
$C_6H_5—CO—CHO$	52	1,8	2	10 » 100°
$Br—C≡C—CHO$	67	2,1	2	10 » 100°
$I—C≡C—CHO$	80	5,1	10	5 » 100°
$CCl_3—C≡C—CHO$	50	17,0	180	4 h 30 mn à temp. ord. en atm. d'azote
$C_6H_5—C≡C—CHO$	88	41,5	110	1 h à 90° en atm. d'azote

(a) L'aldéhyde précipite et est séparé par simple filtration.

(b) On a utilisé l'acétal brut résultant de l'action de la potasse méthanolique sur 82 g de $CCl_3—CH_2—CHBr—CH(OEt)_2$ (3). Le rendement est calculé par rapport à cet acétal saturé.

Il n'est pas indispensable d'isoler l'aldéhyde lorsqu'on envisage de transformer un acétal $R—CH(OEt)_2$ en l'ester $R—CH=CH—CO_2Et$: il suffit, après formolyse dans la quantité minimale d'acide formique, d'ajouter une quantité légèrement supérieure à la théorie de $(C_6H_5)_3P=CH—CO_2Et$ puis, après dilution par un peu d'alcool absolu, de neutraliser l'excès d'acide formique par une quantité calculée de triéthylamine. Nous avons pu de cette manière préparer à partir de l'acétal de la trichloracroléine l'ester $CCl_2=CCl—CH=CH—CO_2Et$ avec un rendement de 65 % en utilisant 1 cm³ environ d'acide par gramme d'acétal et un temps de formolyse de 20 mn au reflux; son spectre est bien identique à celui de l'ester préparé par application de la réaction de Réformatsky à la trichloracroléine (5).

Caractéristiques des produits obtenus. — Les acétals iodo et bromopropargyliques ont été préparés à partir des dihalogénoacroléines correspondantes :



$$CX_2=CH—CHO \xrightarrow[75\ à\ 97\ \%]{HC(OEt)_3} CX_2=CH—CH(OEt)_2 \xrightarrow[81\ à\ 90\ \%]{KOH\ alcool.} X—C≡C—CH(OEt)_2.$$

TABLEAU II.

	É (°C/mm Hg).	n_D.	d_4.	$\nu_{C=C}$ ou $_{C≡C}$.
$CBr_2=CH—CH(OEt)_2$	69,5-70/1,7	$1,4927_{19}$	$1,5836_{19}$	1 628
$CI_2=CH—CH(OEt)_2$	85-87/0,4	$1,5707_{18}$	$1,9707_{18}$	1 592
$Br—C≡C—CH(OEt)_2$	81-82/17	$1,4588_{22}$	$1,2958_{22}$	2 219
$I—C≡C—CH(OEt)_2$	82,5-83,5/2,7	$1,5038_{20}$	$1,556_{20}$	2 183

L'acétal iodopropargylique avait déjà été préparé par action de l'iode sur le dérivé argentique de l'acétal propargylique (6).

Les aldéhydes halogénopropargyliques $X—C≡C—CHO$ sont des solides blancs lacrymogènes, dont la structure a été confirmée en les transformant par oxydation chromique en les acides correspondants déjà décrits.

X=Br : F 35°; $É_{7,5}$ 60-62°; dinitro-2.4 phénylhydrazone F(CCl_4) 140-141°;

X=I : F 70-71°; dinitro-2.4 phénylhydrazone F(C_6H_6) 158-159°.

Leurs spectres infrarouges sont remarquablement simples.

TABLEAU III.

Principales bandes entre 4 000 *et* 1000 cm^{-1}
(*solution dans* CCl_4).

	ν_{C-H}.	$\nu_{C\equiv C}$.	$\nu_{C=O}$.	Autres bandes fortes.
X=Br.....	2 852 et 2 730	2187	1676	1385 et 1032
X=I......	2 853 et 2 733	2156	1666	1382 et 1008

La préparation de l'acétal trichlorotétrolique et l'étude de l'aldéhyde correspondant feront l'objet d'une prochaine Note de A. Le Coq et E. Levas. Les autres aldéhydes ont déjà été décrits.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) S. Lippincott, Brevet américain n° 2.423.783, 1947.
(2) F. Salmon-Legagneur et H. des Abbayes, Communication personnelle.
(3) A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4085.
(4) M. Durand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2387.
(5) F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 135.
(6) J. Grard, *Ann. Chim.*, 13, n° 10, 1930, p. 340.

(*Laboratoire de Chimie organique C,*
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système chrome (III)-acide lactique en milieu aqueux par dichroïsme circulaire.* Note (*) de MM. Pierre Vieles et Alain Bonniol, présentée par M. Georges Champetier.

Des solutions de sel de chrome (III) et d'acide lactique ont été étudiées par dichroïsme circulaire. Seul le composé tridenté a été mis en évidence; une étude de constante de formation a été entreprise.

Solutions utilisées. — L'acide lactique employé [AH] est optiquement pur ($[\alpha]_D^{15} + 3{,}82$). L'ion chrome (III) en solution est dosé par potentiométrie [1].

Dans une première série de mesures, nous mettons en évidence la formation du chélate A_3Cr de la façon suivante. Nous effectuons une série de mélanges contenant une concentration constante en ion chrome (0,01 ion-g/l) et des proportions croissantes de AH; le rapport $[AH]/[Cr^{+++}]$ variant de 1 à 10.

Au départ, ces solutions ne présentent pas de dichroïsme circulaire (d. c.) dans le spectre visible mais une lente évolution se produit et un maximum de d. c. apparaît à 528 mμ conjointement à une diminution de pH. Ce phénomène se produit d'autant plus rapidement que la quantité de coordinat AH est plus forte. Dans ces conditions, il y a manifestement formation de composé chélaté (courbe 1), dont la concentration doit être proportionnelle à l'amplitude *d* de d. c.

Par addition modérée de soude entraînant l'augmentation de $[A^-]$ la courbe de d. c. se modifie (courbe 2), faisant apparaître deux pics d'amplitude variable mais se produisant toujours à 528 et 623 mμ. Cela semble indiquer la formation du chélate A_3Cr qui est d'ailleurs complète pour un pH de 4 lorsque le rapport $[AH]/[Cr] > 5$. L'amplitude de la courbe de d. c. est stabilisée au bout d'un certain temps.

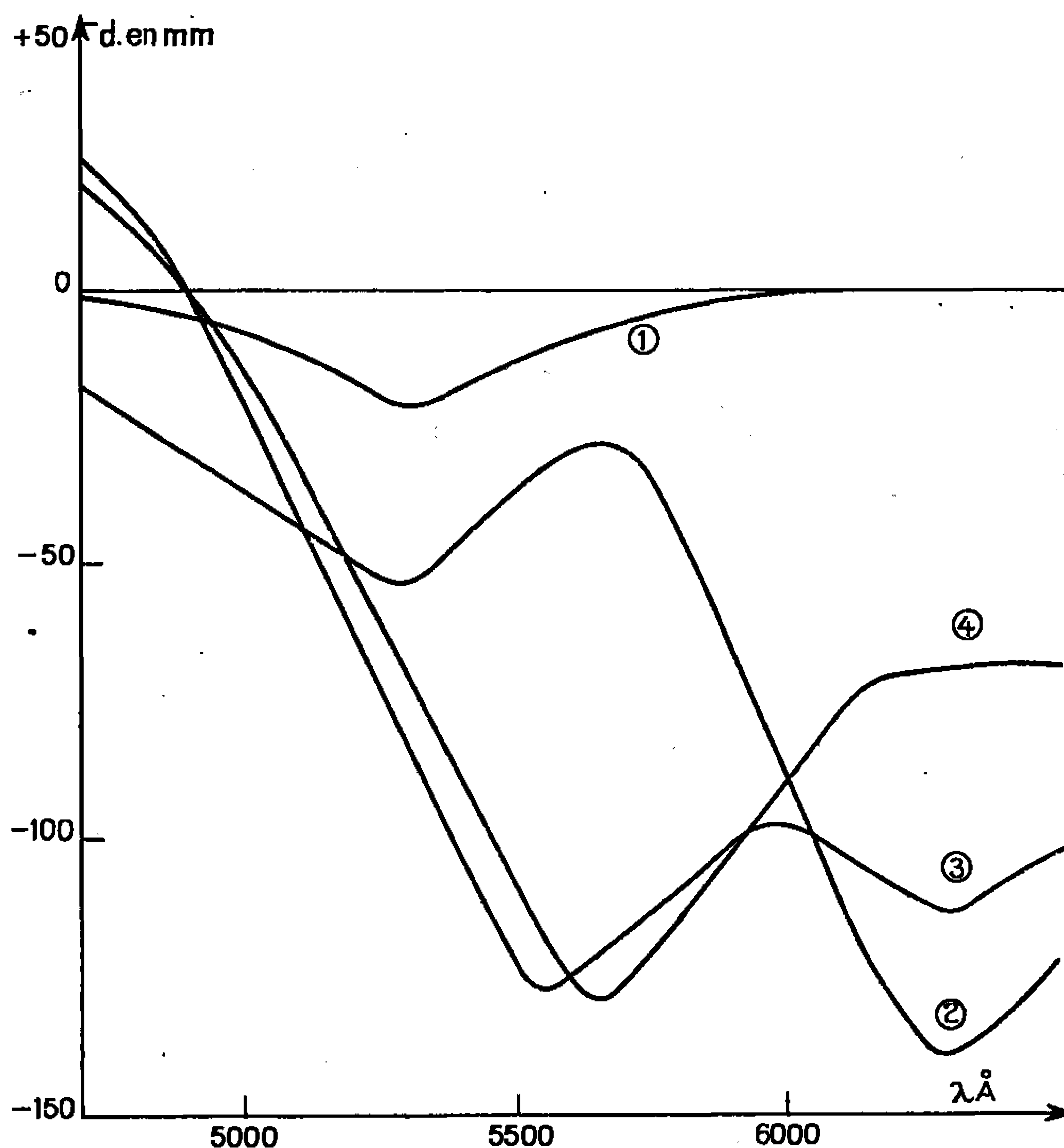
Remarque. — L'augmentation de pH au-dessus de 5,5 modifie à nouveau la courbe de d. c. (courbe 3) puis (courbe 4), nous avons vraisemblablement formation de composés hydroxylés [3]; de plus, une racémisation se produit et le d. c. diminue constamment avec le temps, ce qui nous a dissuadés de poursuivre une étude quantitative dans ces conditions.

Dans une deuxième série de mesures, ayant admis la formation d'un chélate A_3Cr en milieu acide, nous cherchons à déterminer sa constante

de formation globale apparente définie de la façon suivante (en raisonnant sur les concentrations) :

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = \frac{[A_3Cr]}{[Cr^{3+}][A^-]^3}.$$

Les déterminations de $[A_3Cr]$ et $[Cr^{3+}]$ sont immédiates. La détermination de $[A^-]$ se heurte à certaines difficultés car il faut tenir compte de la force



(1) pH < 2; (2) 2 < pH < 4,5; (3) 5,5 < pH < 7; (4) pH > 7.

ionique du milieu. Le calcul s'effectue par approximations successives en utilisant un ordinateur électronique « I. B. M. 1620 », selon un procédé analogue à celui déjà proposé pour des chélates de métaux bivalents ([5]).

Nous réalisons une série de solutions telle que $[AH]/[Cr^{3+}] = 10$ et de pH variant entre 2 et 4,5. Nous laissons évoluer la réaction plusieurs semaines à température ambiante (20°C) (le chauffage qui accélérerait la réaction serait aussi un facteur racémisant donc à éviter). Une stabilisation tant du pH que du d. c. est réalisée.

Résultats obtenus avec un dichrographe « Roussel-Jouan » (modèle B) fonctionnant avec la sensibilité maximale 1,5; cuve, 5 cm; longueur d'onde utilisée, 623 mμ; c'est celle du pic le plus caractéristique, dont la variation d'amplitude est la plus forte.

Amplitude maximale $d = 140$ mm pour une concentration en A_3Cr égale à 0,01 mole/l.

(Na^+) (ion-g/l).	pH.	d.	Force ionique.	log β_3.
0,002	2,09	11	0,063	7,51
0,004	2,18	18	0,061	7,48
0,006	2,25	30	0,057	7,57
0,008	2,33	43	0,054	7,60
0,010	2,40	55	0,050	7,60

$[AH] = 0,1$ mole/l, $[(NO_3)_3Cr] = 10^{-2}$ mole/l.

Conclusion. — Le dichroïsme circulaire fournit un procédé d'investigation commode pour l'étude des chélates métalliques à coordinats optiquement actifs; sa grande spécificité permet de mettre en évidence chacune des espèces présentes en solution suivant le pH du milieu; le passage d'un composé à l'autre se traduisant par une forte modification de la courbe de dichroïsme circulaire.

En outre, dans le cas considéré, la cohérence des résultats obtenus montre que tout se passe comme si, dans les conditions réalisées, une seule variété dichroïque était formée.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) A. I. Vogel, *Textbook of quantitative inorganic analysis*, 1955, p. 297 et 712.
(2) S. G. Shuttleworth, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, 45, 1950, p. 447-451.
(3) R. W. Green et K. P. Ang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5482.
(4) J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1675-1678.
(5) P. Vieles et A. Bonniol, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 926 et Mémoire à paraître.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique et radiocristallographique des transformations du sulfate de rubidium.* Note (*) de M. **Maurice Bernard**, Mlle **Paulette Chaume** et M. **Michel Massaux**, présentée par M. René Lucas.

On étudie par trois méthodes (analyse thermique différentielle, dilatométrie, rayons X) les transformations présentées par Rb_2SO_4 entre 20 et 700°C. On met ainsi en évidence deux nouvelles transformations à 300°C (1er ordre) et à 450°C (2e ordre). On donne les coefficients de dilatation et les variations isothermes de volume.

Nous avons réalisé l'étude dilatométrique et diffractométrique du sulfate de rubidium sur un produit pur, pour analyse, en poudre.

1° *L'analyse thermique différentielle* montre que de 20 à 700°C le sulfate de rubidium présente trois transformations :

a. vers 300°C, une transformation faible, probablement du premier ordre;

b. à 450°C, une transformation qui semble présenter les caractéristiques du deuxième ordre;

c. enfin, à 660°C, la transformation polymorphique déjà connue [*voir*, en particulier, Pannetier (1), Fischmeister (2)]. Dans cette transformation, Rb_2SO_4, orthorhombique à basse température, se transforme à haute température en variété hexagonale. A l'analyse thermique différentielle, cette transformation s'étale sur un assez grand intervalle de température (environ 10°).

2° *Dilatométrie.* — L'étude dilatométrique (dilatomètre Leitz) confirme et précise les résultats obtenus ci-dessus :

a. La transformation de 300°C présente les caractères d'une faible transformation du premier ordre. L'augmentation isotherme de longueur des barreaux obtenus par compression de la poudre microcristalline est $\Delta l/l = -0{,}4\ ^0/_{00}$, ce qui correspondrait, en admettant les barreaux isotropes par compensation, à une variation isotherme de volume $\Delta V/V = -1{,}2\ ^0/_{00}$. La précision est de l'ordre de 5 %.

b. La transformation de 450°C se traduit par un changement de pente de la courbe dilatométrique.

c. La transformation de 660°C, qui s'étale sur un grand intervalle de température (environ 20°), permet des calculs analogues à (*a*). On trouve $\Delta l/l = (10{,}6 \pm 0{,}3)\ ^0/_{00}$, soit $\Delta V/V = (32 \pm 1)\ ^0/_{00}$.

d. Enfin, le dépouillement des enregistrements obtenus permet le calcul des coefficients moyens de dilatation linéaire :

$$\lambda_{20}^{430} = (3{,}85 \pm 0{,}07) \cdot 10^{-5},$$
$$\lambda_{480}^{600} = (4{,}7 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}.$$

Les coefficients moyens de dilatation en volume sont, en admettant toujours l'isotropie moyenne des barreaux obtenus par compression :

$$\alpha_{20}^{430} = (11,6 \pm 0,2).10^{-5},$$
$$\alpha_{480}^{600} = (14,1 \pm 0,6).10^{-5}.$$

3° *Étude diffractométrique.* — Cette étude a été réalisée sur un diffractomètre « C. G. R. » (λ : $K_\alpha Cu$) équipé d'un four à haute température. Les diagrammes ont été dépouillés par la méthode de Lipson ([3]). Les résultats obtenus sont les suivants :

θ (°C).	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	*a* : *b* : *c*	V (Å³).	$10^2 \frac{\Delta V}{\Delta \theta}$ [Å³ (°)⁻¹].
20	5,970	10,418	7,804	0,573 : 1 : 0,749	485,4	8,31
144	6,000	10,522	7,852	0,570 : 1 : 0,746	495,7	8,96
278	6,046	10,600	7,922	0,570 : 1 : 0,744	507,7	6,55
336	6,058	10,645	7,932	0,569 : 1 : 0,745	511,5	8,73
415	6,084	10,664	7,990	0,571 : 1 : 0,749	518,4	8,12
484	6,102	10,668	8,050	0,572 : 1 : 0,755	524,0	6,56
548	6,104	10,684	8,100	0,571 : 1 : 0,758	528,2	11,4
640	6,120	10,695	8,230	0,572 : 1 : 0,769	538,7	–
700 (*)	6,139	–	8,510	– : – : –	–	–

(*) *Nota :* Les valeurs relatives à la température de 700°C concernent la variété hexagonale et sont données par Pannetier et coll. ([1]).

Le tableau ci-dessus permet le calcul des coefficients de dilatation linéaire suivant les trois axes :

Suivant *a* :

$$\lambda_{20}^{430} = 4,7.10^{-5},$$
$$\lambda_{480}^{660} = 3,8.10^{-5};$$

Suivant *b* :

$$\lambda_{20}^{340} = 6,9.10^{-5},$$
$$\lambda_{0>480} = 1,7.10^{-5};$$

Suivant *c* :

$$\lambda_{20}^{340} = 5,2.10^{-5},$$
$$\lambda_{480}^{660} = 14,3.10^{-5}.$$

On peut, avec ces valeurs, calculer le coefficient de dilatation cubique. On trouve ainsi

$$\alpha_{20}^{340} = 16,8.10^{-5},$$
$$\alpha_{0>480} = 19,8.10^{-5}.$$

L'accord avec les valeurs données par l'étude dilatométrique est satisfaisant. L'examen de ce tableau permet en outre de faire les remarques suivantes :

— la transformation de 300°C, qui est de faible amplitude, ne se marque pas sur les courbes représentant les variations des paramètres *a*, *b*, *c* en fonction de la température. Ceci est probablement dû au manque relatif de précision sur les valeurs des paramètres;

— les courbes $a = f(\theta)$ et $b = g(\theta)$ montrent un changement de pente aux environs de 450°C. La variation de c paraît continue;

— on peut également calculer la variation de volume accompagnant la transformation polymorphique de 660°C. Le volume de la maille orthorhombique à 640°C est 539 Å^3 (4 molécules dans la maille). Le volume de la maille hexagonale à 700°C est de 277,5 Å^3 (2 molécules dans la maille). La comparaison de ces valeurs permet le calcul de la variation quasi isotherme de volume $\Delta V/V = 29$ ‰. La précision sur ces calculs est médiocre par suite des faibles variations des paramètres. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats de la dilatométrie;

— l'examen du rapport a/b montre que celui-ci est très voisin de $1/\sqrt{3} = 0,577$. Cette valeur représente le rapport a/b d'une maille hexagonale. Il semblerait donc que, pour Rb_2SO_4, comme pour K_2SO_4, la transformation s'effectue en conservant la maille plane rectangle centrée ([4]).

Notons à ce sujet, que la transformation polymorphique de 660°C dans le cas de Rb_2SO_4 est beaucoup plus étalée que dans le cas de K_2SO_4; ce fait est probablement lié à l'augmentation du rayon ionique du cation. Cette dernière hypothèse devrait trouver sa justification lors de l'étude du sulfate de césium que nous poursuivons actuellement.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

([1]) PANNETIER, TARRIZI et GAULTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1966, p. 1273.
([2]) FISCHMEISTER, *Z. Phys. Chem.*, 7, 1956, p. 91.
([3]) LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43.
([4]) BERNARD et HOCART, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 84, 1961, p. 396.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences,*
34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de la liaison carbone-mercure.* Note (*) de M. GASTON LÉVY, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude magnétooptique de six dialcoylmercures HgR_2 ($R = CH_3$ à n-C_6H_{13}) permet d'estimer la rotation magnétique ρ(C—Hg) de la liaison carbone-mercure. Le résultat (260 μrd) ne s'intègre pas correctement, pour une raison encore inconnue, au jeu des valeurs antérieurement proposées pour un grand nombre de liaisons σ issues d'un atome de carbone dans l'état d'hybridation sp^3.

Un travail d'ensemble effectué au laboratoire depuis une dizaine d'années a permis de déterminer la rotation magnétique d'un grand nombre de liaisons covalentes σ, (C—E), entre le carbone et un élément E des groupes III à VII de la classification périodique et d'en suivre l'évolution en fonction de la position de E dans la Table de Mendeleiev ([1]).

Il nous a paru intéressant, dans cette optique, de compléter les données déjà disponibles en étudiant les propriétés magnétooptiques des dérivés alcoylés d'un certain nombre d'éléments du groupe II. Cette Note rassemble les résultats que nous avons pu obtenir à cet égard au sujet des dialcoylmercures, HgR_2 ($R = CH_3$ à n-C_6H_{13}).

EFFET FARADAY. — Les rotations magnétiques (spécifiques $[\rho]$ et moléculaires $[\rho]_M$) qui figurent dans le tableau I ont été mesurées dans les conditions habituelles au laboratoire ([2]). Elles sont exprimées en microradians, pour la radiation $\lambda = 0{,}578\ \mu$ ($t = 20^\circ$C).

TABLEAU I.

	Composé.	$[\rho]$.	$[\rho]_M$.	ρ(C—Hg).
(I)	$Hg(CH_3)_2$	$3{,}098_1$	$714{,}_6$	$275{,}_5$
(II)	$Hg(C_2H_5)_2$	$3{,}067_5$	$793{,}_6$	$242{,}_0$
(III)	$Hg(n\text{-}C_3H_7)_2$	$3{,}394_9$	$973{,}_6$	$259{,}_0$
(IV)	$Hg(n\text{-}C_4H_9)_2$	$3{,}556_4$	$1119{,}_6$	$259{,}_0$
(V)	$Hg(n\text{-}C_5H_{11})_2$	$3{,}699_8$	$1268{,}_6$	$260{,}_5$
(VI)	$Hg(n\text{-}C_6H_{13})_2$	$3{,}809_5$	$1413{,}_6$	$260{,}_0$

La rotation magnétique de la liaison (C—Hg) a été calculée au moyen de la relation :

$$\rho(\text{C—Hg}) = \rho\left(\frac{\text{C}}{4} - \frac{\text{Hg}}{2}\right) = \frac{1}{2}[\rho_M(\text{HgR}_2) - 2\rho(\text{R})],$$

en utilisant les valeurs de ρ(R) précédemment indiquées ([3]).

Elle demeure bien constante quand R varie de n-C_3H_7 à n-C_6H_{13} mais s'écarte par contre sensiblement de part et d'autre de sa valeur moyenne dans le cas des dérivés méthylique et éthylique. Nous retrouvons d'ailleurs ici une observation qui a déjà été faite plusieurs fois au laboratoire, en particulier lors de l'étude des dérivés alcoylés de l'aluminium ([4]) et du germanium ([5]).

Si l'on met à part pour cette raison les deux premiers termes de la série, ρ(C—Hg) est pratiquement constant et égal à 260 μrd. Cette valeur apparaît

comme très sensiblement inférieure à celle que l'allure de l'évolution de $\rho(C-E)$ au sein de la classification périodique aurait permis d'attendre. Dans une même période horizontale en effet, $\rho(C-E)$ diminue toujours en même temps que la proportion de caractère s de l'orbitale hybride issue de E quand on passe du groupe II (*sp*) au groupe IV (*sp*^{3}). Or, au sein de la 5e période, $\rho(C-E_{IV}) = \rho(C-Pb)$ est déjà égal à 278 µrd. Ce fait ne nous semble pas explicable à l'heure actuelle.

Préparation et caractérisation. — Les composés étudiés ont été préparés selon la méthode préconisée par Marvel [(6), (7)] et mise au point par Gilman et Brown (8) :



$$HgCl_2 + 2\,RMgX \rightarrow 2\,MgXCl + HgR_2.$$

La réaction s'effectue de manière très progressive dans un appareil de Soxhlet en utilisant comme solvant l'éther éthylique anhydre. La synthèse achevée, on hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl et la couche organique est enfin fractionnée par distillation après dessiccation.

Tableau II.

Composé.	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_d^{20}.		Analyse. Trouvé %.	Analyse. Calculé %.
(I)	91_{760}	3,054 3	1,547 7	C	10,62	10,47
				H	2,43	2,58
(II)	158_{760}	2,421 0	1,541 0	C	19,06	18,56
				H	4,16	3,86
(III)	186_{760}	2,003 7	1,517 8	C	25,02	25,12
				H	4,95	4,92
(IV)	105_{10}	1,780 0	1,505 9	C	30,67	30,51
				H	5,73	5,76
(V)	130_{10}	1,651 0	1,502 0	C	34,93	35,02
				H	6,53	6,46
(VI)	$96\text{-}100_{0,2}$	1,534 8	1,497 2	C	38,57	38,85
				H	7,23	7,01

Le tableau II rassemble les constantes physiques et les résultats de l'analyse des alcoylmercures ainsi préparés et dont nous avons mesuré l'effet Faraday. Il permet de penser que ces composés ont été obtenus dans un état de pureté satisfaisant.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
(2) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(3) J.-F. Labarre, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1963, p. 45.
(4) Ph. de Loth, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1967.
(5) P. Mazerolles, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1959.
(6) C. S. Marvel et V. L. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 153.
(7) C. S. Marvel et H. O. Calvery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 820.
(8) H. Gilman et R. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3314.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la précipitation des uranates d'ammonium à partir des solutions de nitrate d'uranyle et d'ammoniaque.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la réaction de précipitation des uranates d'ammonium à partir des solutions de nitrate d'uranyle et d'ammoniaque a été faite par différentes techniques : potentiométrie, analyse chimique des précipités, conductimétrie, spectrophotométrie infrarouge des précipités.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur une solution de nitrate d'uranyle, on observe sur les courbes potentiométriques deux points d'équivalence. Le premier I correspond à 1,67 mole d'ammoniaque versée pour une

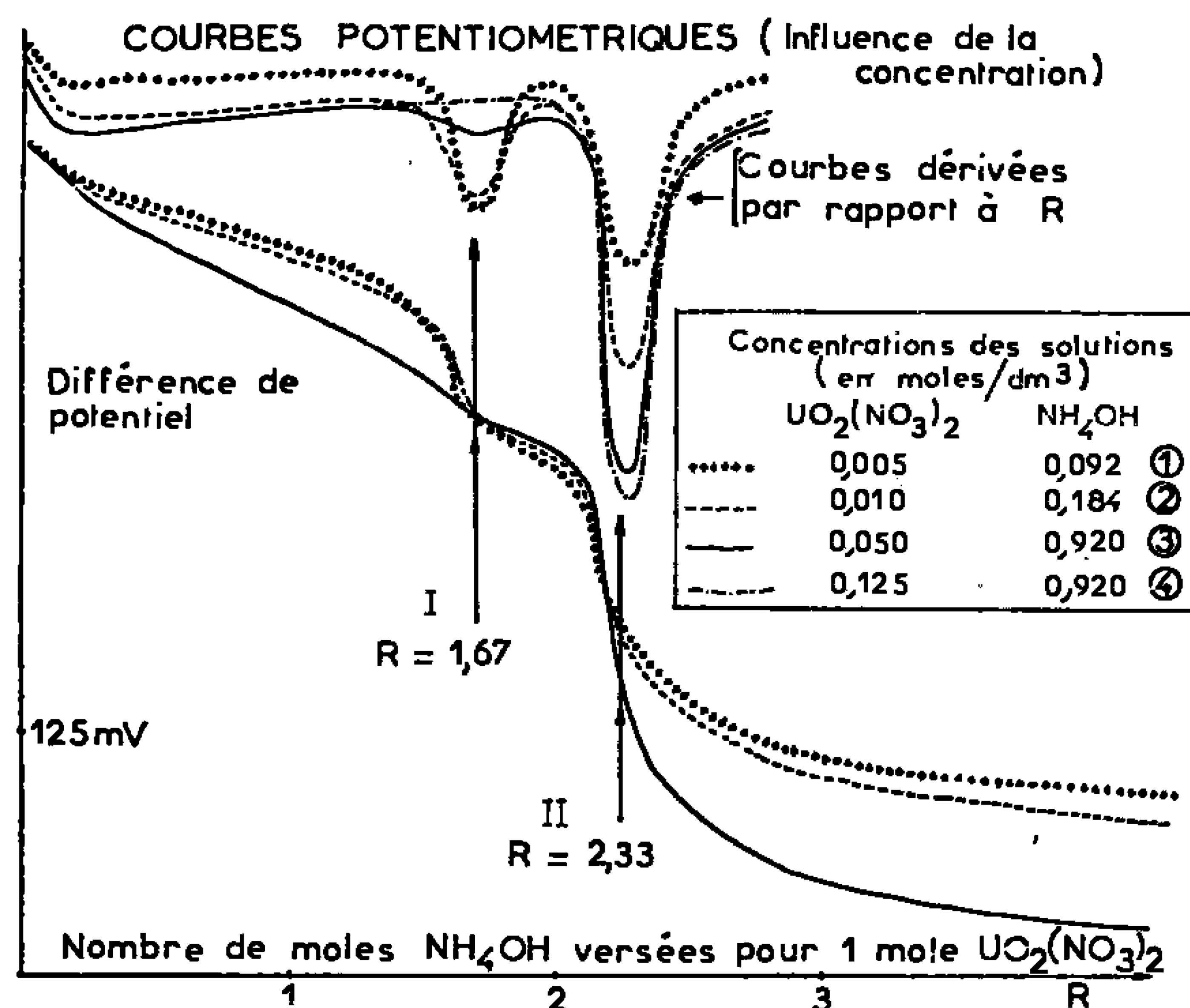


Fig. 1.

mole de nitrate d'uranyle, le second II pour 2,33 moles d'ammoniaque versées (*fig.* 1). Les courbes dérivées des courbes potentiométriques 1', 2', 3' et 4' permettent de constater que les caractéristiques de I ne sont pas les mêmes que ceux de II. Lorsqu'on accroît les concentrations des solutions réagissantes, tandis que l'intensité des pics au point d'équivalence II augmente, celle des pics de I diminue. On remarque de plus que ce dernier devient inexistant lorsque les concentrations deviennent élevées (courbe 4'). La position du premier point d'équivalence varie avec le temps conformément à ce qui a été observé par plusieurs auteurs [(1), (2), (3)], alors que le second n'en dépend pas.

Sur la courbe conductimétrique correspondant aux solutions âgées de 40 jours, on n'observe que le seul point d'équivalence II (*fig.* 2). Pendant la disparition lente du premier point d'équivalence, on observe l'apparition des précipités d'uranate d'ammonium pour des mélanges de solutions de nitrate d'uranyle et d'ammoniaque dont les rapports de mole d'ammoniaque par mole de nitrate d'uranyle sont inférieurs à 1,67. Nous avons interprété l'existence du premier point d'équivalence par la formation d'un ion hexacondensé métastable, le processus de condensation de l'ion uranyle étant admis par plusieurs auteurs [(3) à (6)]. La réaction peut s'écrire

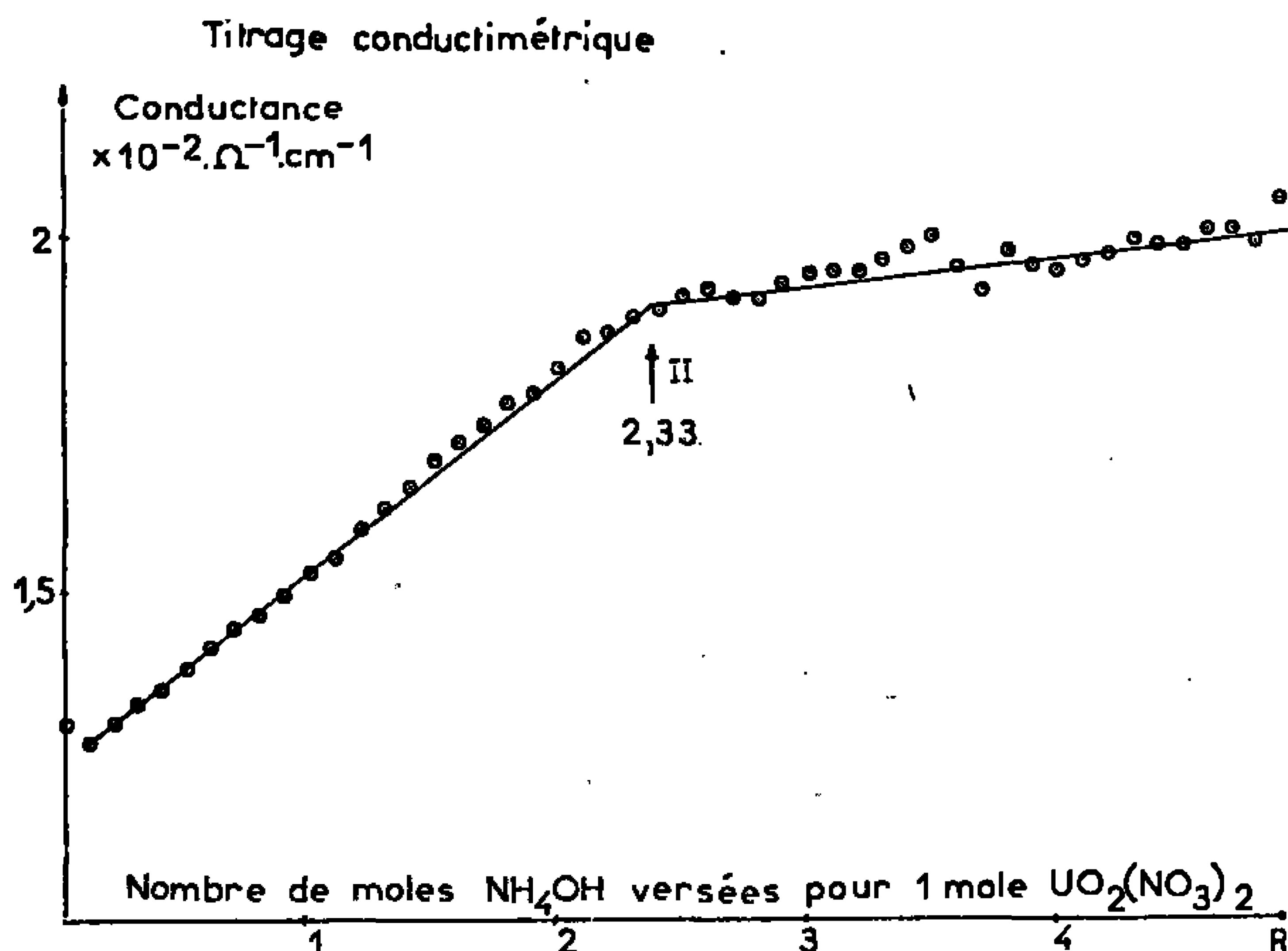


Fig. 2.



$$6UO_2^{++} + 10OH^- \rightarrow (U_6O_{17})^{++} + 5H_2O.$$

La formation d'autre ions condensés n'est cependant pas exclue. Le second point d'équivalence traduit la fin de la précipitation des uranates à partir des ions condensés de la solution, l'une des réactions possibles étant la suivante :



$$6UO_2^{++} + 14NH_4OH \rightarrow U_6O_{17}(ONH_4)_2 + 12NH_4^+ + 6H_2O.$$

Les spectres infrarouge des uranates d'ammonium présentent des vibrations caractéristiques des groupes UO_2^{++} et NH_4^+ (tableau I). Il ne se forme pas d'hydroxyde d'uranyle mais des uranates d'ammonium. L'analyse chimique des précipités a confirmé ces résultats et a montré de plus que seuls les uranates obtenus avec un grand excès d'ammoniaque (3,3 moles d'ammoniaque pour une mole de nitrate d'uranyle)

TABLEAU I.

Attribution des bandes des spectres infrarouge des uranates d'ammonium.

Nombre d'onde (cm^{-1}).	Intensité.	Vibration du groupe.	Genre.
3 530	Forte, très large	H_2O	Valence symétrique
3 130	Forte, Large	NH_4^+	» antisymétrique
3 030	Épaulement	NH_4^+	» symétrique
1 620	Faible	H_2O	Déformation
1 400	Forte	NH_4^+	Déformation symétrique
990	Très faible	U—OH	Déformation
915	» forte	UO_2^{++}	Valence antisymétrique
805	» faible	UO_2^{++}	» symétrique

possèdent une composition bien définie, la formule globale étant $2UO_3$, NH_3, $3H_2O$. Pour des solutions moins riches en ammoniaque, la composition des uranates est très variée.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

([1]) A. DEPTULA, *Nukleonika*, 7, nº 4, 1962, p. 265.
([2]) E. H. P. CORDFUNKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 303.
([3]) M. E. A. HERMANS, *Chem. Weekblad*, 62, 1966, p. 314.
([4]) S. AHRLAND, S. HIETANEN et L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1907.
([5]) B. G. POZHARSKII, T. N. STERLINGOVA et A. E. PETROVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 8, 1963, p. 1594.
([6]) V. BARAN et M. TYMPL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 89.

(Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e et Faculté des Sciences de Paris.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à la détermination numérique simultanée des paramètres cinétiques d'une réaction faradique et des paramètres de double couche complexe de l'électrode siège de la réaction.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Philippe Lemasson**, **Francis Perdu** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

La résolution des équations de l'impédance complexe correspondant au système étudié, pour des couples de fréquences de la surtension sinusoïdale appliquée à l'électrode convenablement choisis, permet de calculer les éléments du schéma représentatif de ce système au potentiel d'équilibre.

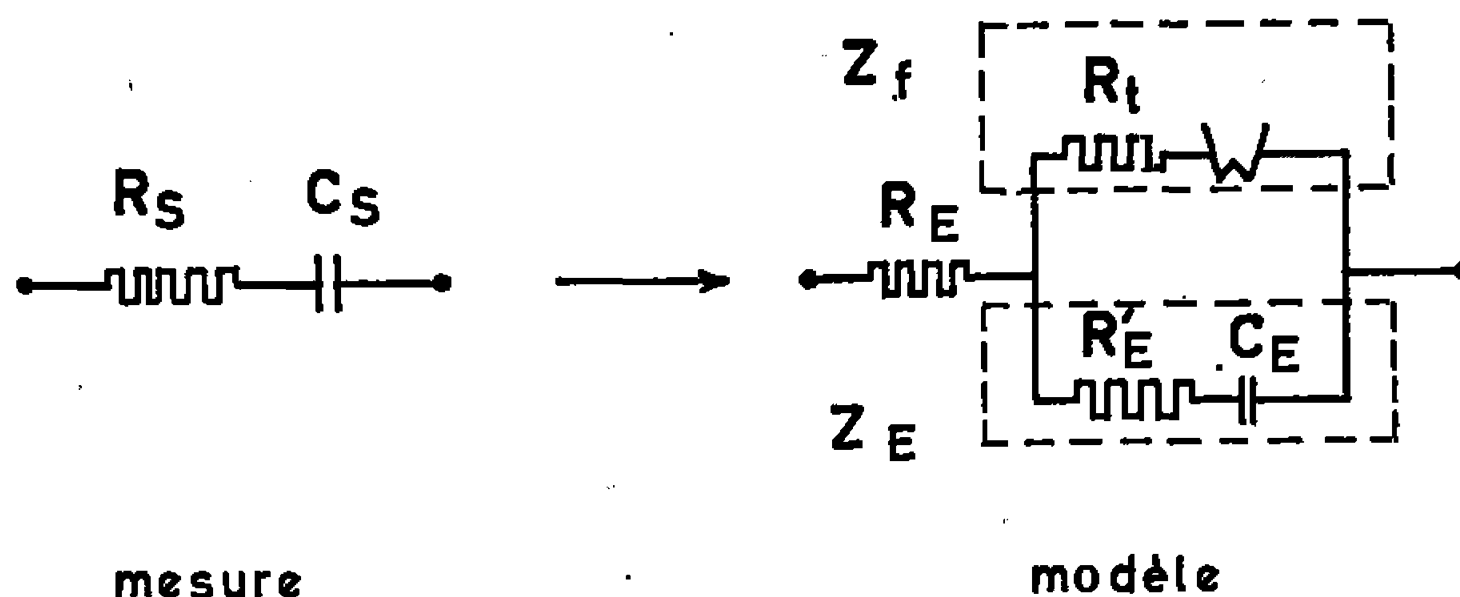
Cette étude a pour but de déterminer simultanément les termes de l'impédance de double couche (Z_E) et ceux de l'impédance faradique (Z_f) (*fig.*) pour une réaction électrochimique du type



(1) $$\text{ox} \overset{\text{diff}}{\rightleftharpoons} \text{ox}^* \overset{ne}{\rightleftharpoons} \text{red}^* \overset{\text{diff}}{\rightleftharpoons} \text{red}$$

et dont l'étape de transfert électronique se produit à la surface d'une électrode pour laquelle l'impédance de couche double est une grandeur complexe. La méthode que nous proposons fait largement appel aux calculatrices électroniques numériques.

Rappelons que dans le cas où Z_E peut être représentée par une capacité pure C_E, les méthodes de Sluyters [1] ou de Baticle et Perdu [2] peuvent être utilisées, respectivement, lorsque les valeurs de C_E sont constantes ou non dans le domaine des fréquences expérimentales.



Dans les conditions habituelles de linéarité, les impédances dues à la réaction (1) et à la couche double correspondent au schéma représentatif (*figure*) dans lequel :

R_E est la résistance de l'électrolyte;

R_t est la résistance de transfert;

W est l'impédance de Warburg;

R'_E et C'_E sont la résistance et la capacité de la couche double, variables dans le domaine des fréquences expérimentales.

Soient :

$R = R_s - R_E$;

ω la pulsation du signal sinusoïdal;

$\sigma = (RT/n^2 F^2 A\sqrt{2})\,[(1/c_0 D_0^{1/2}) + (1/c_R D_R^{1/2})]$ le paramètre de diffusion;

$K = \cot g\theta = R'_E C'_E \omega$, θ étant le déphasage courant-tension dans la branche d'impédance Z_E.

L'élimination de C'_E entre parties réelle et imaginaire de la relation entre l'impédance globale mesurée $R_s - j/\omega C_s$ et les grandeurs définies précédemment, permet d'écrire :

$$(2)\qquad K = \frac{R.R_l^2 + R_l\left(2R\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - R^2 - \dfrac{1}{\omega^2 C_s^2}\right) + \left(2R\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - R^2 - \dfrac{1}{\omega^2 C_s^2}\right)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\dfrac{1}{\omega C_s} B_l^2 + R_l \dfrac{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\omega C_s} + \left(\dfrac{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\omega C_s} - R^2 - \dfrac{1}{\omega^2 C_s^2}\right)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}.$$

Soient ΔR_{si} et ΔC_{si} les erreurs commises sur la mesure de R_s et C_s pour une fréquence de pulsation ω_i. En choisissant des couples de valeurs ω_i et ω_j répondant aux deux conditions suivantes :

$$(3)\qquad \Delta R_{s_{i,j}} \ll |R_{s_i} - R_{s_j}| \quad \text{et} \quad \Delta C_{s_{i,j}} \ll |C_{s_i} - C_{s_j}|;$$

$$(4)\qquad K_i = K_j$$

et en écrivant cette deuxième condition en tenant compte de (2) on obtient l'expression suivante :

$$(5)\qquad \begin{aligned}&(A_i D_j - A_j D_i) R_l^4 + (B_i D_j + A_i E_j - B_j D_i - A_j E_i) R_l^3\\ &+ (A_i F_j + C_i D_j + B_i E_j - A_j F_i - C_j D_i - B_j E_i) R_l^2\\ &+ (B_i F_j + C_i E_j - B_j F_i - C_j E_i) R_l + (C_i F_j - C_j F_i) = 0,\end{aligned}$$

avec

$$A = R_s - R_E;$$

$$R = 2(B_s - R_E)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - (R_s - R_E)^2 - \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2;$$

$$C = \left[2(R_s - R_E)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - (R_s - R_E)^2 - \frac{1}{\omega^2 C_s^2}\right]\sigma\omega^{-\frac{1}{2}};$$

$$D = \frac{1}{\omega C_s};$$

$$E = \frac{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\omega C_s};$$

$$F = \left[\frac{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\omega C_s} - (R_s - R_E)^2 - \frac{1}{\omega^2 C_s^2}\right]\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}.$$

En connaissant des valeurs approximatives de R_E et σ, l'équation (5) permet de déterminer des valeurs approchées des $R_{l(i,j)}$. Si l'on considère les valeurs des $R_{l(i,j)}$ disposées suivant la matrice carrée symétrique $[R_{l(i,j)}]$, on voit que les valeurs situées sur les parallèles à la diagonale principale sont déterminées pour des ω_i et ω_j de plus en plus écartés

au fur et à mesure que ces parallèles se rapprochent du sommet de cette matrice. Pour des $R_{l(i,j)}$ trop près de cette diagonale, les ω_i et ω_j ne répondront pas à la première condition citée ci-dessus. Les $R_{l(i,j)}$ très éloignés de cette diagonale ne seront utilisables que si K est constant pour toutes fréquences, ce qui est le cas de certaines électrodes. Par hypothèse, R_l est constant pour toutes fréquences. L'erreur faite sur le choix de R_E et σ entraînera des variations importantes de R_l dans le domaine des hautes et basses fréquences. Cependant, l'observation d'une faible variation de R_l dans le domaine des moyennes fréquences indiquera un choix correct des ω_i et ω_j.

La valeur moyenne approximative de R_l ainsi obtenue permet de déterminer les autres paramètres par les calculs ci-dessous.

Si nous reportons l'équation (2) dans $K_i = K_j$ et si nous ordonnons l'expression obtenue en R_E, nous obtenons une équation de la même forme que (5), mais du 4e degré en R_E. En utilisant, dans le domaine des hautes fréquences, pour σ et R_l les valeurs approximatives précédentes on peut ainsi préciser R_E, l'erreur commise sur σ intervenant peu dans ce domaine de fréquences.

Afin de préciser K et σ on écrit que l'équation (2) admet une racine R_l commune pour les ω_i et les ω_j. On obtient une équation du 4e degré en K qui, ordonnée en σ, s'écrit :

$$\begin{aligned}(6)\quad & \sigma^3[(a_i d_j - a_j d_i)^2 + (a_i b_j - a_j b_i)(b_j d_i - b_i d_j)] \\ & + \sigma^2[2(a_i d_j - a_j d_i)(a_i e_j - a_j e_i) + (a_i c_j - a_j c_i)(b_j d_i - b_i d_j) \\ & \qquad + (a_i b_j - a_j b_i)(b_j e_i - b_i e_j + c_j d_i - c_i d_j)] \\ & + \sigma[(a_i e_j - a_j e_i)^2 + (a_i c_j - a_j c_i)(b_j e_i - b_i e_j + c_j d_i - c_i d_j) \\ & \qquad + (a_i b_j - a_j b_i)(e_i c_j - e_j c_i)] \\ & \qquad + (a_i c_j - a_j c_i)(e_i c_j - e_j c_i) = 0,\end{aligned}$$

où

$$a = \frac{K}{\omega C_s} - R; \quad b = 2\left(\frac{K}{\omega C_s} - R\right)\omega^{-\frac{1}{2}}; \quad c = R^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2};$$

$$d = 2\left(\frac{K}{\omega C_s} - R\right)\omega^{-1}; \quad e = (1 - K)\left(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2}\right)\omega^{-\frac{1}{2}}.$$

A l'aide des valeurs de R_E, calculée, et de σ, approximative, dans le domaine des hautes fréquences, cette équation permet le calcul de K, l'incertitude sur σ intervenant peu.

Dans le domaine des basses fréquences, par l'équation (5), on calculera σ à l'aide des valeurs de R_E et R_l déterminées ci-dessus.

Le calcul de R_l s'effectue à l'aide de l'équation (2) et des valeurs de R_E, K et σ déterminées ci-dessus.

Les valeurs de R_E, K, σ et R_l seront précisées par des itérations successives de manière à obtenir R_E, σ et R_l constants.

La relation entre l'impédance globale mesurée et ses éléments constitutifs définis plus haut permet d'écrire l'équation suivante :

$$(7)\qquad (K^2+1)\left(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}-\frac{1}{\omega C_s}\right)\frac{1}{\omega^2 C_E'^2} + \left[R^2+\frac{1}{\omega^2 C_s^2}-2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\left(KR+\frac{1}{\omega C_s}\right)\right]\frac{1}{\omega C_E'}+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\left(R^2+\frac{1}{\omega^2 C_s^2}\right)=0$$

qui permet de calculer C_E' en introduisant pour K, R_E et σ leurs valeurs déterminées précédemment.

Il est ainsi possible de déterminer les éléments de l'impédance faradique et ceux de l'impédance de double couche. Ces derniers peuvent être variables en fonction de la fréquence pour certaines électrodes ([3]). Un choix convenable des ω_i et ω_j définis plus haut permet ainsi de décrire en termes d'impédance la couche double de telles électrodes quand elles sont le siège d'une réaction faradique.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

([1]) J. H. Sluyters, *Recueil des Travaux de la Société Chimique des Pays-Bas*, 79, 1960, p. 1092 et suiv.
([2]) A.-M. Baticle et F. Perdu, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 15-26.
([3]) P. Delahay et G. C. Susbielles, *J. Phys. Chem.*, 70, nº 10, 1966, p. 3150.

(*Laboratoire d'Électrochimie du C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHOTOCHIMIE. — *Étude photochimique d'un spiropyranne adsorbé sur le gel de silice.* Note (*) de MM. **Claude Balny**, **Kokhta Djaparidze** [1] et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

Confirmant des résultats antérieurement décrits, les auteurs ont procédé à l'étude spectrale des formes qui résultent des réactions d'un dérivé spiropyranne adsorbé sur gel de silice acide.

Dans une Note précédente [2] nous avons décrit des réactions photo-réversibles d'un dérivé photochrome (spiropyranne) adsorbé sur gel de silice acide.

Plus récemment, un résultat analogue a été obtenu par Leermakers et coll. sur un dérivé voisin [3]. Dans l'intervalle nous avons procédé à l'analyse spectrale du processus déjà décrit, en relevant notamment les spectres correspondants par réflexion.

1. Dispositifs expérimentaux. — Le dérivé expérimenté est le triméthyl-1.3.3 indoline 2-spiro-2′ nitro-6′ méthoxy-8′ benzo-(*b*) pyranne [4] qui a, en solution, un comportement photochimique réversible dû à une excitation optique puis à une activation thermique [5]. Ce spiropyranne est dissous dans un mélange d'éther et de poudre microcristalline de gel de silice acide « Merck ». Le gel de silice est préalablement dégazé par étuvage sous vide puis réhydraté à l'atmosphère ambiante.

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary 15 » spécialement adapté pour la mesure par réflexion à différentes températures (de + 19 à + 60°C). L'émission de fluorescence est analysée par un spectrofluorimètre « Aminco-Keirs ».

Un arc au mercure « HBO » 200 W dont les radiations sont filtrées nous a servi de source d'irradiation.

2. Résultats. — Les molécules de spiropyranne adsorbées peuvent être extraites par différents solvants. Ces molécules sont thermochromes et le spectre d'absorption (similaire à celui obtenu en solvant polaire lorsque la forme colorée est stable) présente un effet hypsochrome en fonction de la température (*fig.* 1).

En désignant la molécule de spiropyranne par A et la mérocyanine qui résulte de son « ouverture » par B, la réaction thermochrome s'écrit $A \xrightarrow{kT} B$ et son énergie d'activation est de 21 ± 3 kcal/mole. Nous avons expérimenté entre + 20°C (T_1) et + 50°C (T_2). Dans ces conditions on peut formuler la relation

$$\int D(T_1)\,d\nu = \int D(T_2)\,d\nu, \qquad \frac{d\,\text{Log}\,K}{dT} = 0,$$

dans laquelle K est la constante d'équilibre. D'après cette relation, nous pouvons supposer que $\Delta H = 0$ et que les énergies d'activation des réac-

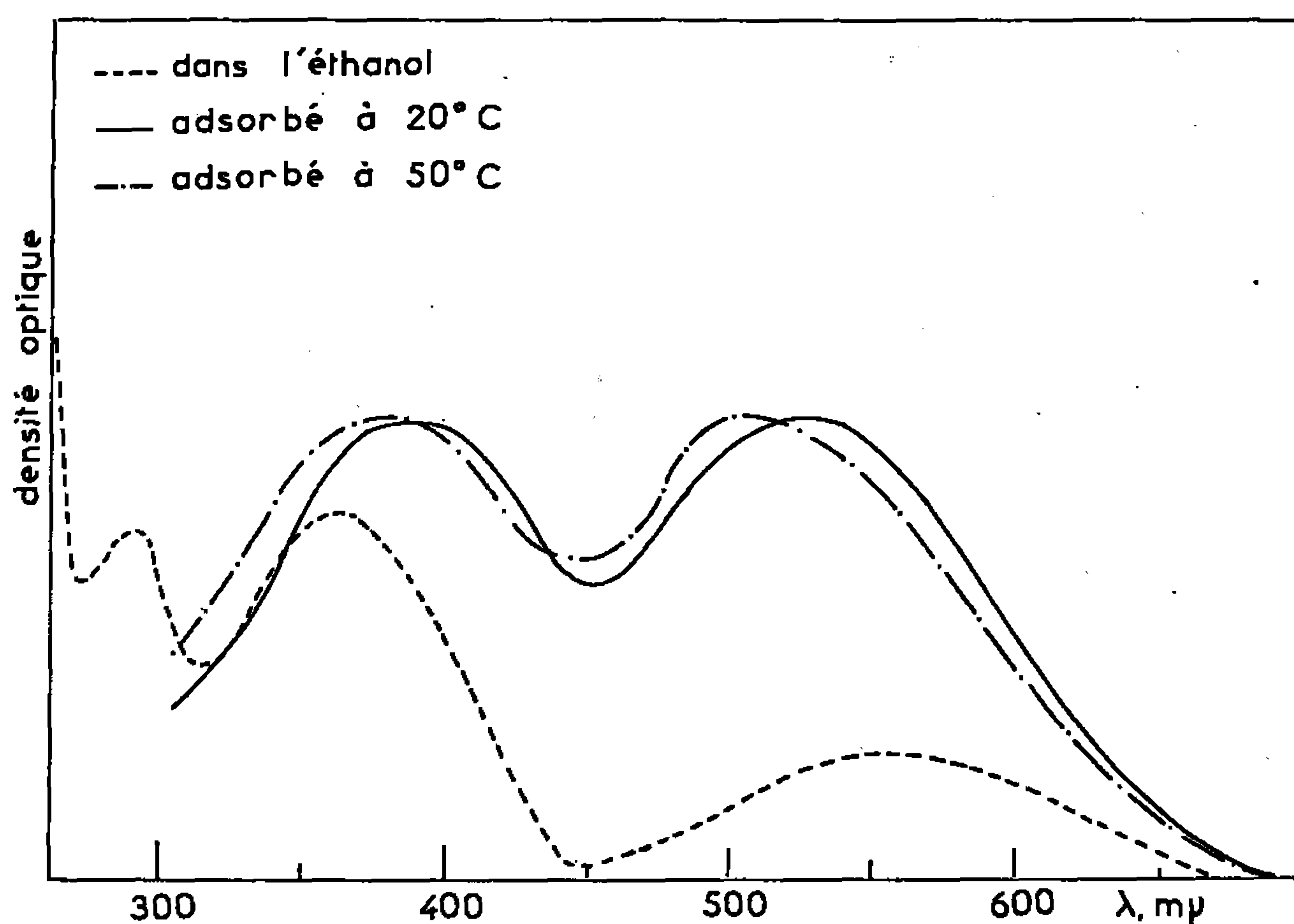


Fig. 1. — Spectres d'absorption et de réflexion du spiropyranne dans divers milieux.

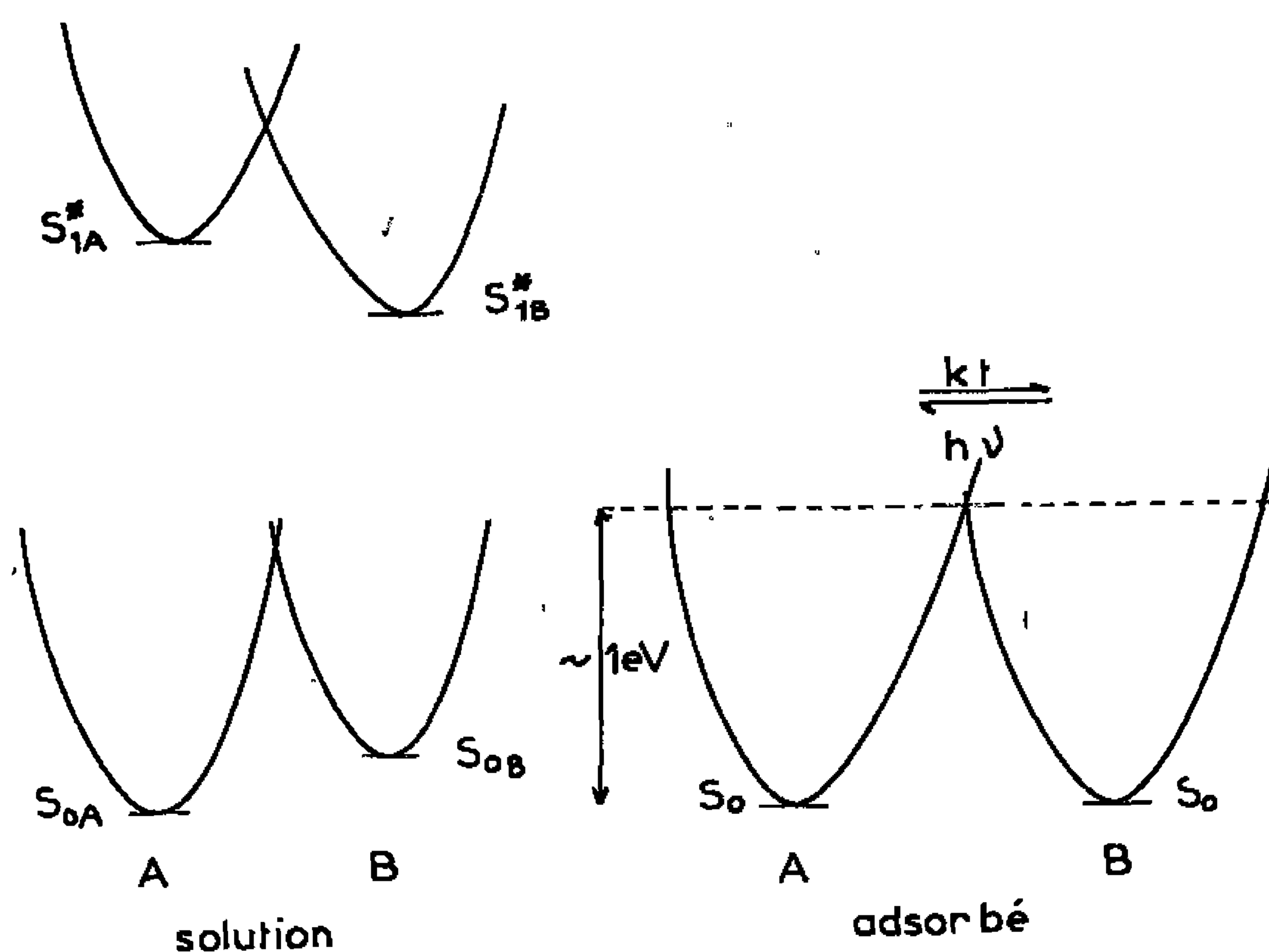


Fig. 2.

tions directes et inverses sont égales. Ces résultats permettent de tracer le schéma de la figure 2.

La photodégradation par excitation visible centrée sur 525 mμ (domaine d'absorption de la forme colorée B) est totale et le calcul graphique de cette cinétique nous indique un ordre de réaction complexe :

$$\frac{\operatorname{Log}\dfrac{\Delta D}{\Delta t}}{\operatorname{Log} D} \simeq 1,5.$$

Il nous a été impossible de déterminer les constantes de vitesses K_1 et K_2 de la réaction $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$ car nous ne pouvons calculer les coefficients d'extinction.

Une excitation à 375 ou à 525 mμ développe une très faible fluorescence vers 610 mμ. Cette fluorescence, caractéristique de la forme colorée B, disparaît au fur et a mesure de la décoloration.

Dans tous les cas, nous observons une intense fatigue lors des différents cycles coloration-décoloration.

3. DISCUSSION. — Grâce aux résultats ci-dessus nous pouvons compléter et préciser le schéma réactionnel déjà proposé ([2]).

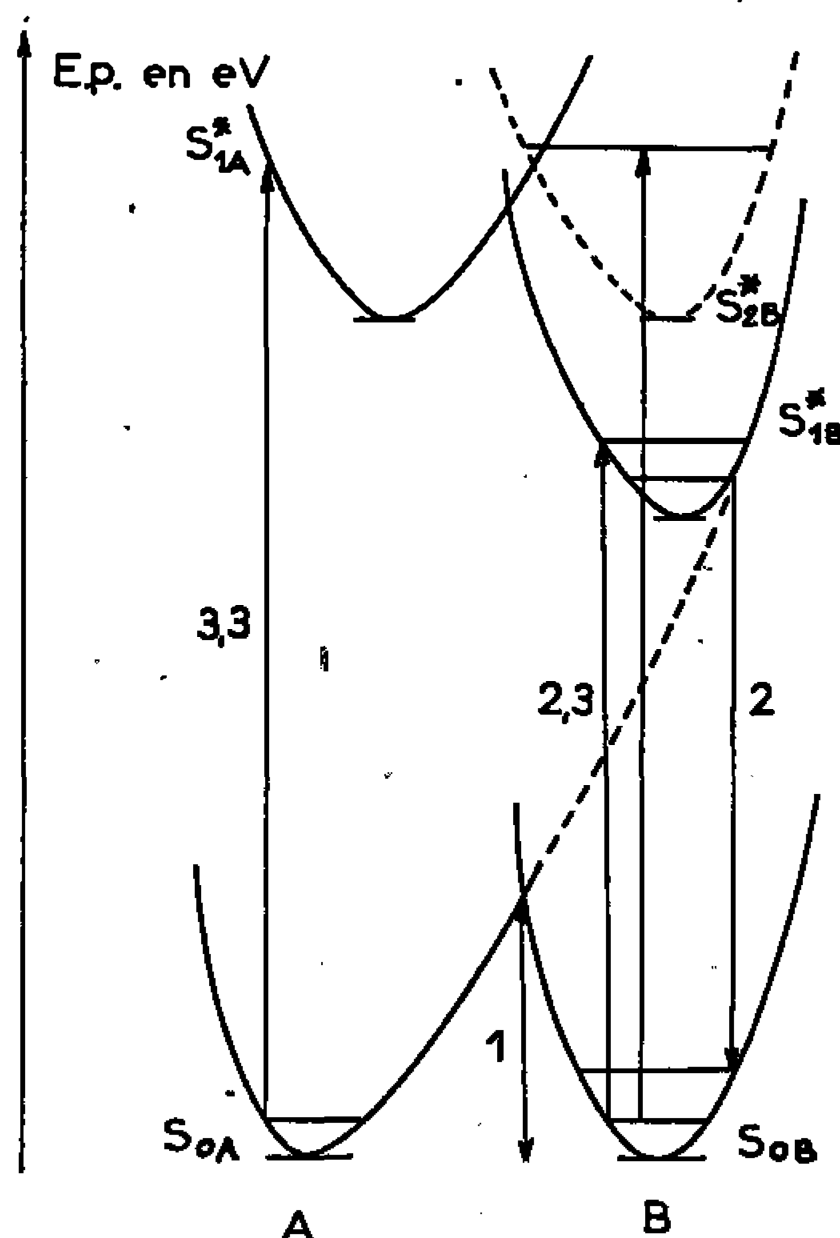


Fig. 3.

Nous avons représenté (*fig.* 3) les différents niveaux énergétiques du composé.

Nous remarquons qu'il y a possibilité de passage mutuel entre les niveaux excités S^*_{2B} et S^*_{1A} alors que la transition $S^*_{1B} \rightarrow S^*_{1A}$ est impossible.

L'énergie vibrationnelle libérée par émission de fluorescence ne peut assurer une transition entre B et A (à l'état fondamental).

On peut penser que la photodécoloration (transition B → A) par irradiation de B est due à une conversion interne (désactivation non radiative) de S^*_{1B} vers S_{0A} comme l'indique la figure 3.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

([1]) Adresse permanente : Université de Tbilissi, U. R. S. S.

([2]) C. BALNY et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 477.

([3]) T. R. EVANS, A. F. TOTH, P. A. LEERMAKERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5060.

([4]) Produit synthétisé par le Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antony (Hauts-de-Seine).

([5]) P. DOUZOU et C. WIPPLER, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1409.

(*Service de Biospectroscopie de l'Institut de Biologie Physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e et Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les propriétés mécaniques du chrome de zone fondue.* Note (*) de M. JEAN BIGOT, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons réalisé des essais de traction sur du chrome purifié par la méthode de la zone fondue, puis par recuit sous hydrogène cyclé, à l'état écroui ou recristallisé. Ces essais montrent qu'on peut obtenir du chrome ductile au voisinage de la température ambiante. En particulier le chrome recristallisé s'allonge de 30 % dès la température de 30°C.

Dans une Note précédente [1] nous avions précisé les conditions dans lesquelles on purifie le chrome par la méthode de la zone fondue. Nous avons depuis remplacé la nacelle de chaux par une nacelle de cuivre refroidi [2]. Le métal de départ qu'on utilise dans ce nouveau travail, est du chrome préparé par dissociation thermique de l'iodure.

La teneur en impuretés métalliques après trois passages de zone fondue est obtenue par la technique des radioéléments. Les valeurs trouvées en tête du barreau sont faibles (tableau I). Mais l'analyse des impuretés métalloïdiques montre que les teneurs en azote et en carbone restent relativement plus élevées.

TABLEAU I.

Analyse du chrome après trois passages de zone fondue à la vitesse de 4,5 cm/h sous hydrogène cyclé, en nacelle de cuivre refroidi (teneurs en 10^{-6}).

Fe (*)........	10,3	Mo (*)........	< 0,01
Cu (*)........	0,03	Na (*)........	0,026
Co (*)........	0,025	S (*)..........	1,5
W (*).........	0,01	C (**).........	30
Hf (*)........	< 0,01	N (***)........	10

(*) Analyse par la méthode d'activation.
(**) Analyse par combustion et chromatographie en phase gazeuse.
(***) Analyse par la méthode de Kjeldahl.

Une étude systématique de la purification en ces éléments par des recuits sous hydrogène cyclé, nous a montré que l'élimination de l'azote commence dès 950°C, alors que celle du carbone débute vers 1200°C. Les limites atteintes dans la purification, après recuit sous hydrogène, sont plus basses que dans le cas d'un seul traitement par zone fondue.

Nous avons donc complété le traitement de purification par zone fondue, par un recuit de 20 h à 1300°C sous hydrogène cyclé. Afin d'éviter toute pollution, nous avons utilisé le chauffage par haute fréquence, la température étant repérée au pyromètre optique. La teneur en carbone est alors abaissée de 30.10^{-6} à 15.10^{-6}.

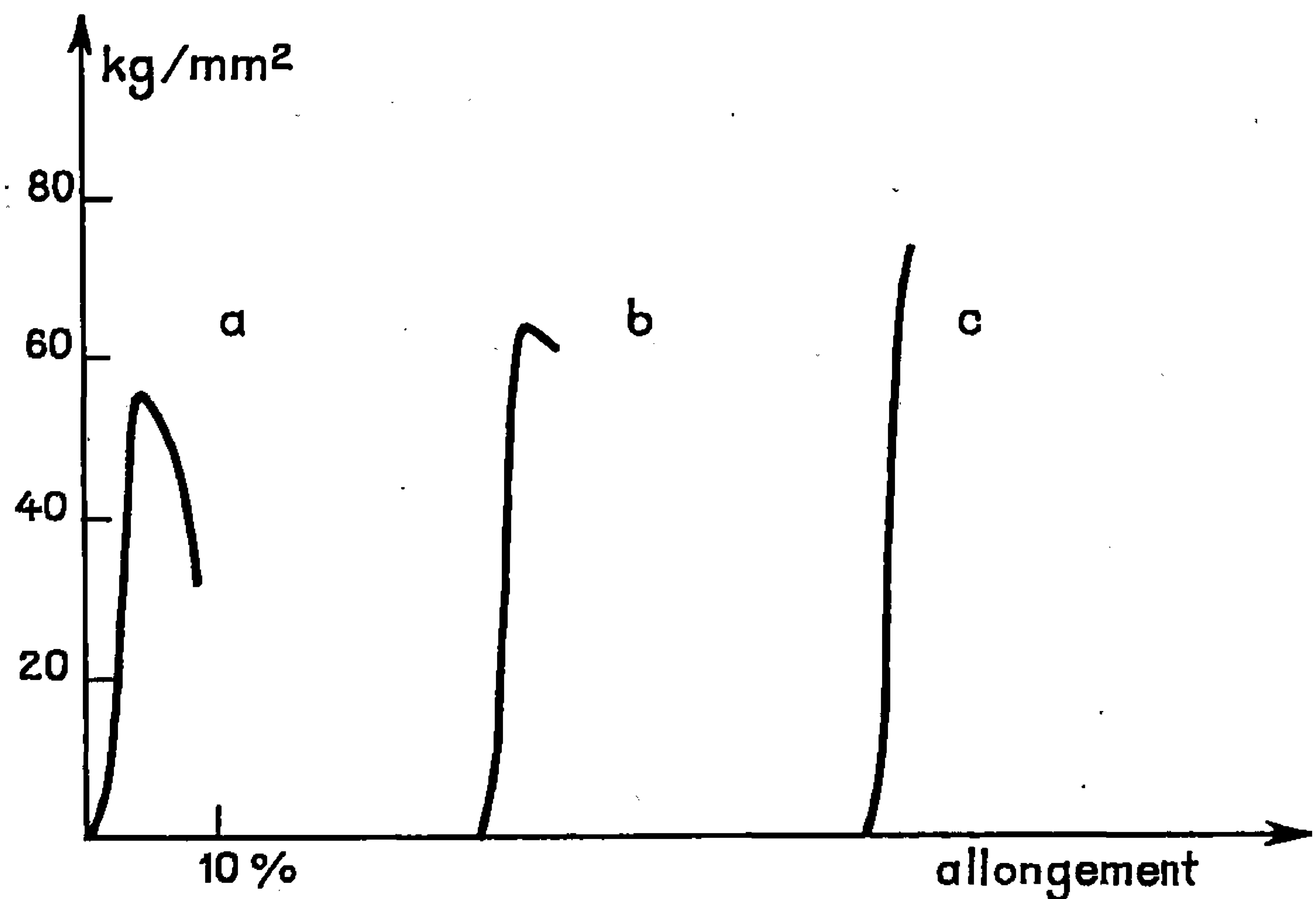


Fig. 1. — Aspect des courbes de traction du chrome écroui.
Températures des essais :
(*a*) 25°C; (*b*) — 15°C; (*c*) — 30°C.

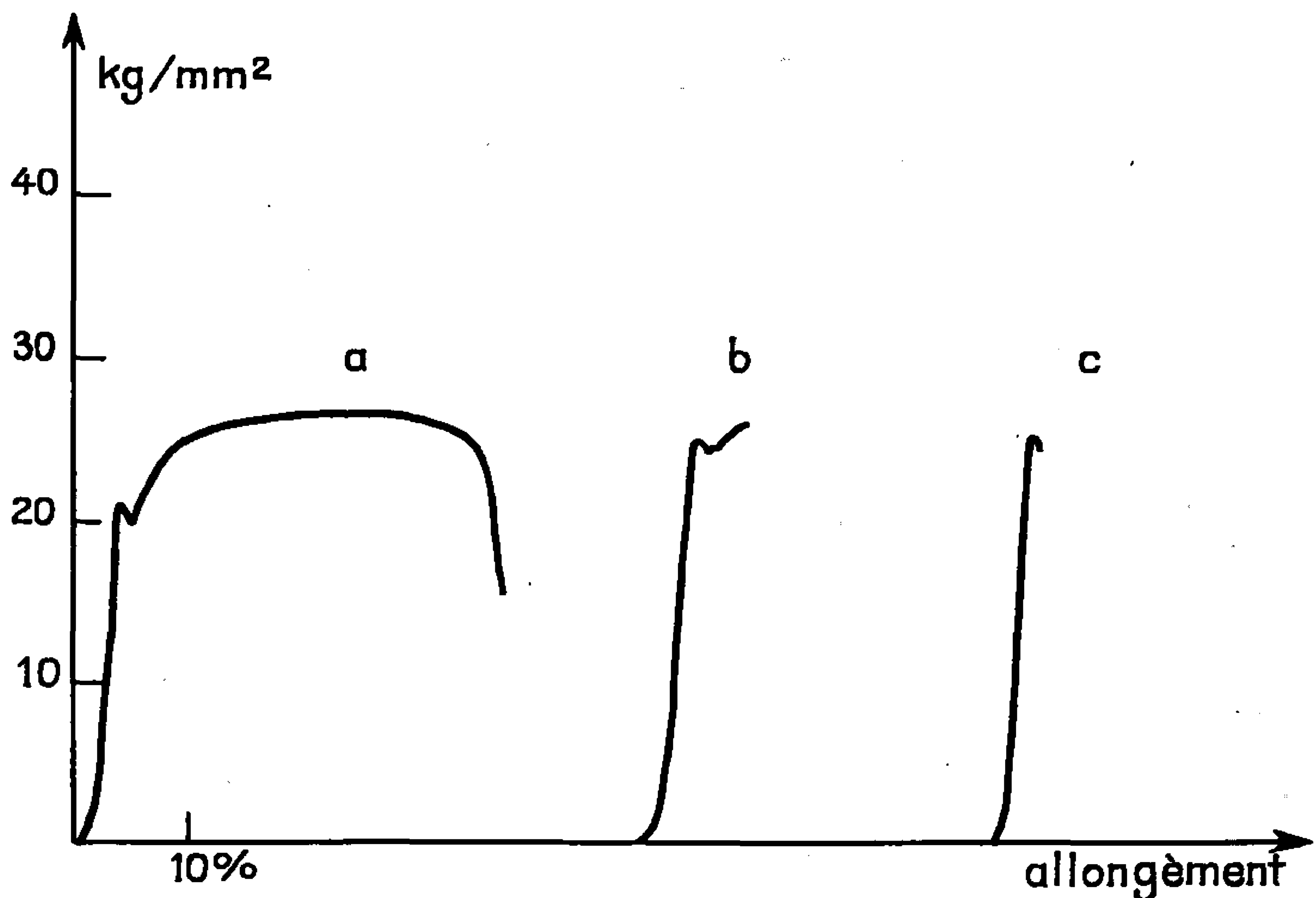


Fig. 2. — Aspect des courbes de traction du chrome recristallisé.
Température des essais : (*a*) 30°C; (*b*) 25°C; (*c*) 20°C.

Nous avons fait des essais de traction à différentes températures sur le chrome de zone fondue écroui et recristallisé. Les éprouvettes parallélépipédiques (1,70 × 1 × 30 mm) découpées à la tronçonneuse, sont polies électrolytiquement dans un bain acétoperchlorique. La vitesse de traction est de 2,5 %/mn.

Les courbes de traction obtenues sur le métal écroui de 80 % à 500°C sont reportées sur la figure 1.

Il n'y a pas de discontinuité à la limite élastique et la striction intervient rapidement. Ces courbes ont le même aspect que celles relatives à du fer pur fortement écroui par laminage. Pour des températures d'essai inférieures à 0°C, la striction est moins prononcée et pour — 30°C elle disparaît. Le chrome écroui devient fragile.

Nous avons effectué des essais de traction sur le chrome recristallisé 2 h à 1000°C sous hydrogène cyclé et refroidi lentement. Le diamètre des grains ainsi obtenus est compris entre 200 et 50 μ.

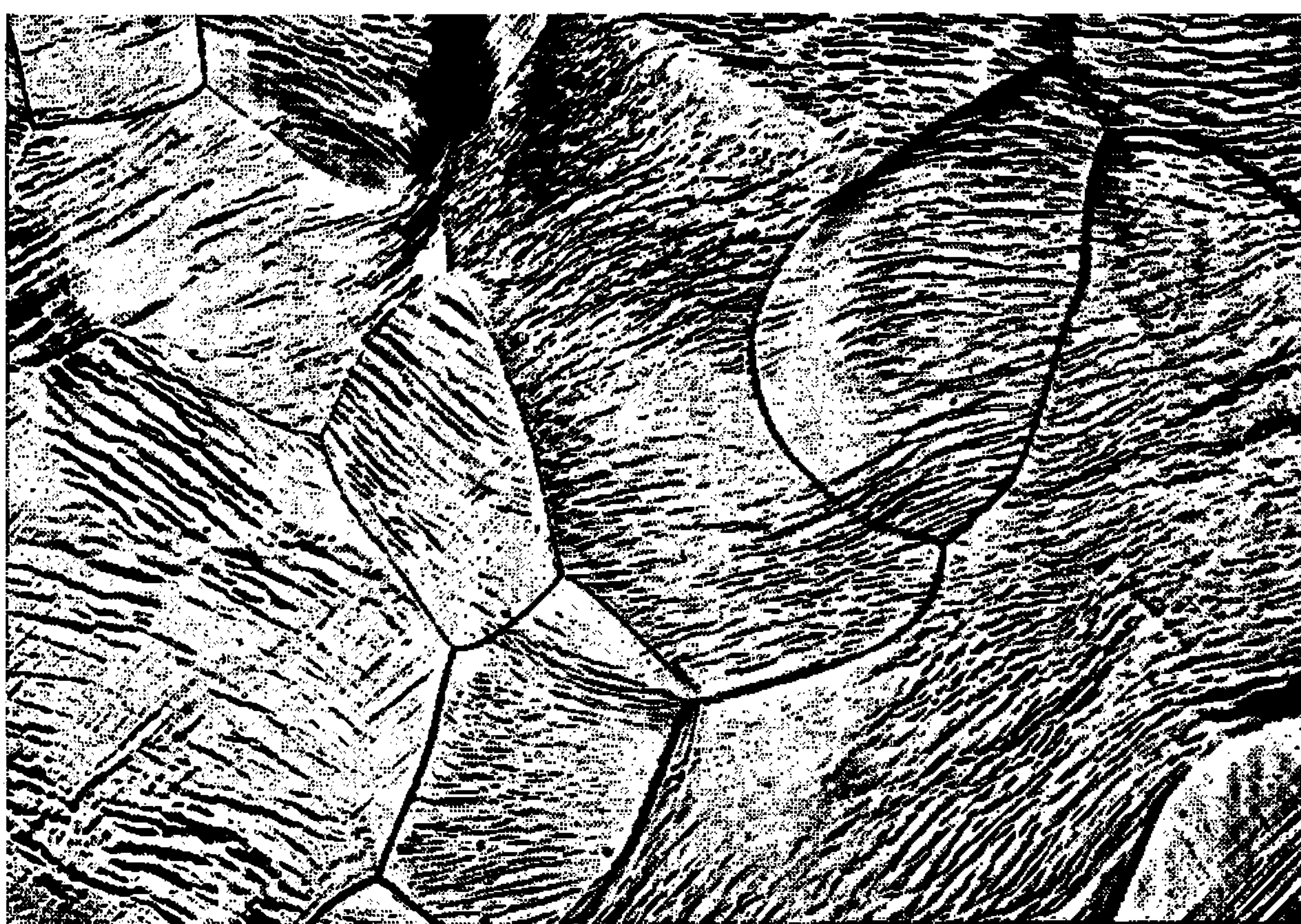


Fig. 3. — Aspect des lignes de glissement sur le chrome polycristallin déformé à 40°C. L'allongement de l'éprouvette est de 35 %. (G × 200.)

Les courbes de traction à différentes températures sont reportées sur la figure 2.

Lorsque les essais de traction sont faits à une température supérieure à 30°C, le chrome de zone fondue présente une ductilité importante. En effet, on obtient dès 40°C des allongements de 61 % à la rupture. Dans les travaux antérieurs on avait indiqué une température de transition de 300°C ([3]).

Il y a une discontinuité à la limite élastique et après la charge maximale une striction importante. On observe de nombreuses lignes de glissement à la surface de l'éprouvette (*fig.* 3).

Entre 30 et 20°C il y a une diminution de l'allongement; la striction disparaît vers 25°C. A 20°C la rupture se produit à la limite élastique inférieure. Lorsque la température diminue, la rupture se produit à la limite élastique supérieure. Le chrome recristallisé est alors fragile.

Ces résultats montrent que la purification du chrome par la méthode de la zone fondue ainsi que les traitements thermiques sous hydrogène cyclé permettent d'obtenir un métal qui, écroui ou recristallisé, présente une ductilité importante au voisinage de la température ambiante.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

(1) J. Bigot et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 121.

(2) J. Bigot, *Colloque international sur le fer de très haute pureté*, Paris, 26-30 septembre 1966 (à paraître, *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 1967).

(3) B. C. Allen, D. J. May Kuth et R. I. Jaffee, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 724.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'ondes sonores se produisant dans le fer au cours du chargement en hydrogène cathodique.* Note (*) de M. MIHRAN DADIAN, transmise par M. Georges Chaudron.

Des bruits métalliques très brefs et d'intensités variables sont détectés au cours du chargement cathodique du fer. Ces ondes sonores proviennent de la formation et du développement des soufflures. Elles s'atténuent et disparaissent quand la pureté du fer augmente. En présence de SNa_2 cette étude met en évidence un intervalle de temps durant lequel l'action fragilisante de l'hydrogène est très rapide.

L'audition fortuite de bruits métalliques provenant d'une plaquette de fer soumise au chargement en hydrogène cathodique ([1]) ainsi que les crépitements dus à l'apparition de fissures par pliage du métal, après chargement en présence de SNa_2, nous ont incité à étudier ce phénomène acoustique.

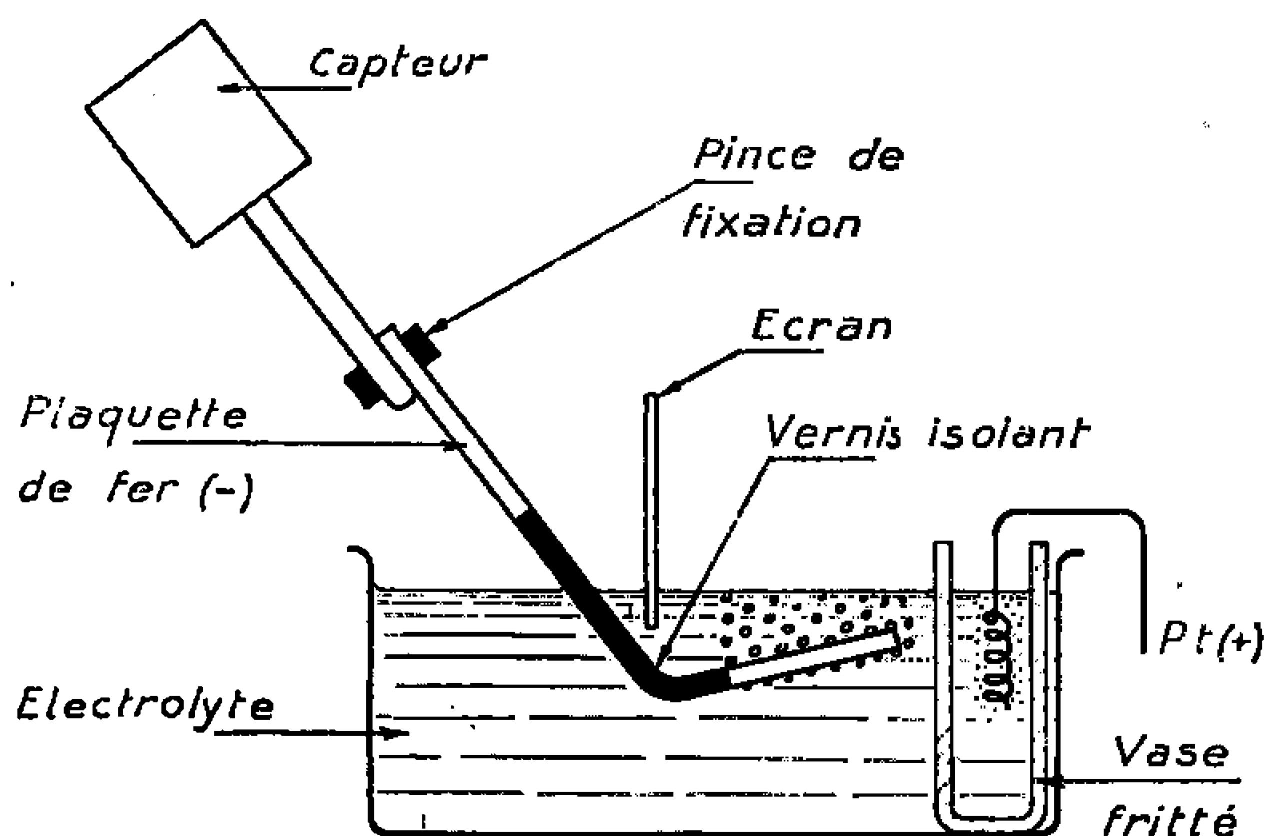


Fig. 1. — Dispositif pour capter les ondes sonores émises par la formation des soufflures au cours d'un chargement cathodique.

Il est bien connu que certains métaux émettent spontanément des bruits au moment d'un maclage [Sn ([2])], d'un glissement, d'un clivage ([3]) ou d'une transformation allotropique [Li, Co ([4]), etc.].

Nous avons pensé que dans le fer, les décohésions provoquées par la pression de l'hydrogène moléculaire, sous forme de soufflures, pouvaient s'accompagner d'une émission d'ondes acoustiques. Ainsi, au moyen d'un système de détection très sensible aux bruits, il serait possible de préciser l'évolution de ce phénomène en fonction de certains facteurs, par exemple, le temps, la pureté du métal et de l'électrolyte.

Nous avons utilisé un détecteur au titanate de baryum réalisé par MM. Bibring et Sébilleau ([5]). Le signal amplifié peut être enregistré, et écouté au moyen d'un haut-parleur.

Le chargement est réalisé à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 1. La plaquette de fer ($e = 0,4$ mm), coudée, est maintenue serrée au capteur.

Un vernis isolant limite la surface du fer plongé dans l'électrolyte. Un écran protège la partie émergente de l'échantillon contre toute projection de gouttelettes provenant de l'éclatement des bulles d'hydrogène. L'anode est en platine.

La figure 2 représente un enregistrement des ondes sonores en fonction du temps. Chaque impulsion correspond à une décohésion dans le fer [6].

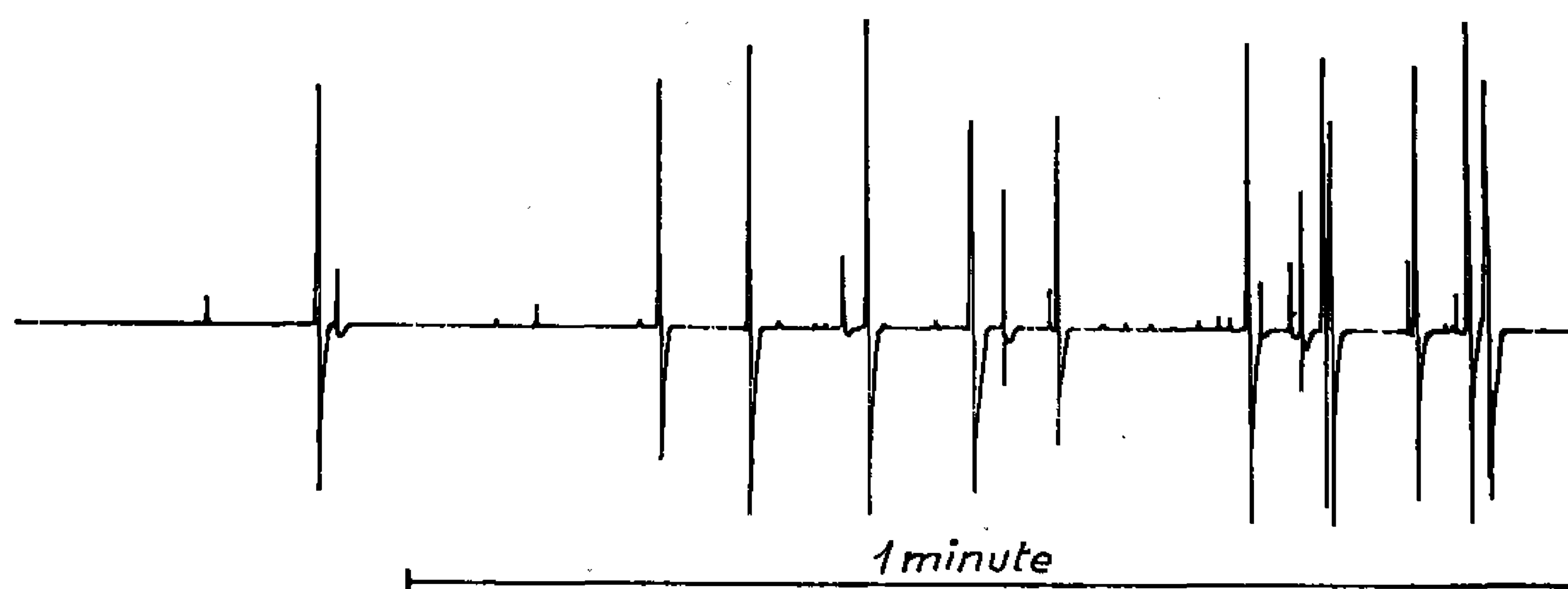


Fig. 2. — Enregistrement des ondes sonores en fonction du temps.

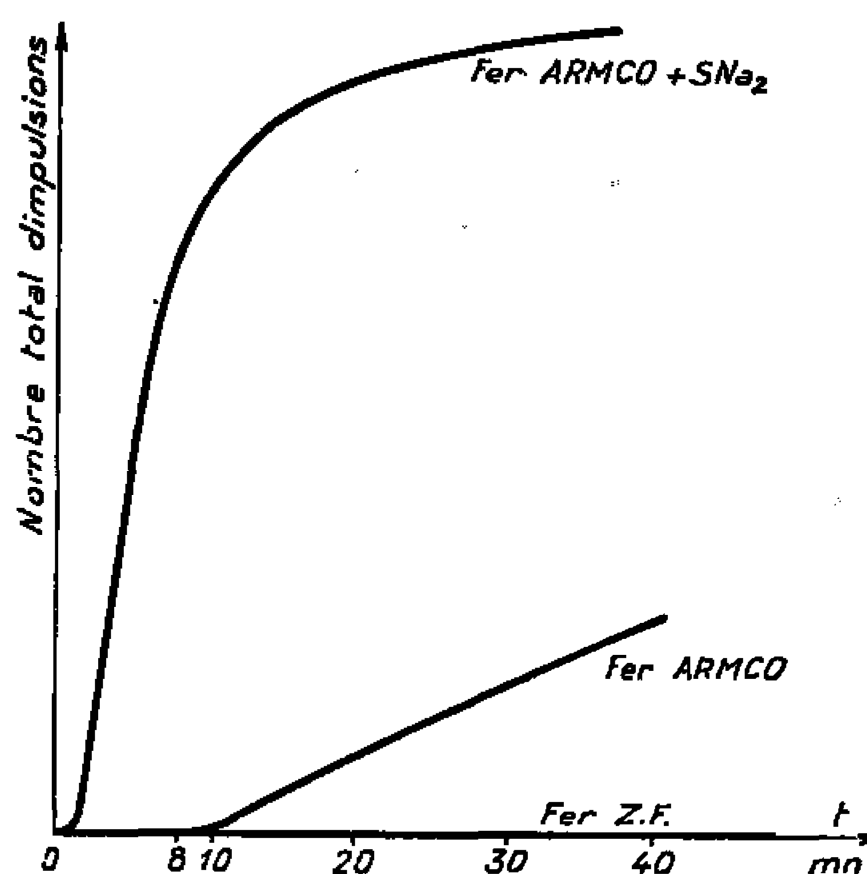


Fig. 3. — Nombre total d'impulsions enregistrées en fonction du temps de chargement. (T° = 20°C, 55 mA/cm², SO_4H_2 1 N.)

L'examen microscopique de l'éprouvette avant et après enregistrement des premières impulsions, a permis de vérifier la coïncidence de l'émission acoustique avec l'apparition des premières soufflures.

En portant en abscisse le temps de chargement et en ordonnée le nombre total d'impulsions enregistrées, nous remarquons trois types de courbes sur la figure 3.

En présence de SNa_2 le nombre d'impulsions augmente rapidement jusqu'à la 8e minute. Au-delà, la montée est moins rapide.

En l'absence de catalyseur, les premières impulsions sont enregistrées à partir de la 10e minute. La courbe monte nettement moins vite que la précédente.

Pour le fer de haute pureté, recuit à 850°C, sa courbe reste confondue avec l'axe du temps; ce qui indique l'absence de soufflures.

Dans le cas du chargement d'un fer Armco en présence de SNa_2 (6), considérons le nombre d'impulsions par minute de chargement (*fig.* 4). La courbe part de zéro, atteint un maximum au cours de la 3e et de la 4e minute et décroît ensuite. On peut dire que dans ces conditions, l'action fragilisante de l'hydrogène est très rapide pendant les 3e et 4e minutes de chargement. Il est possible que, d'une part, la formation de nouvelles

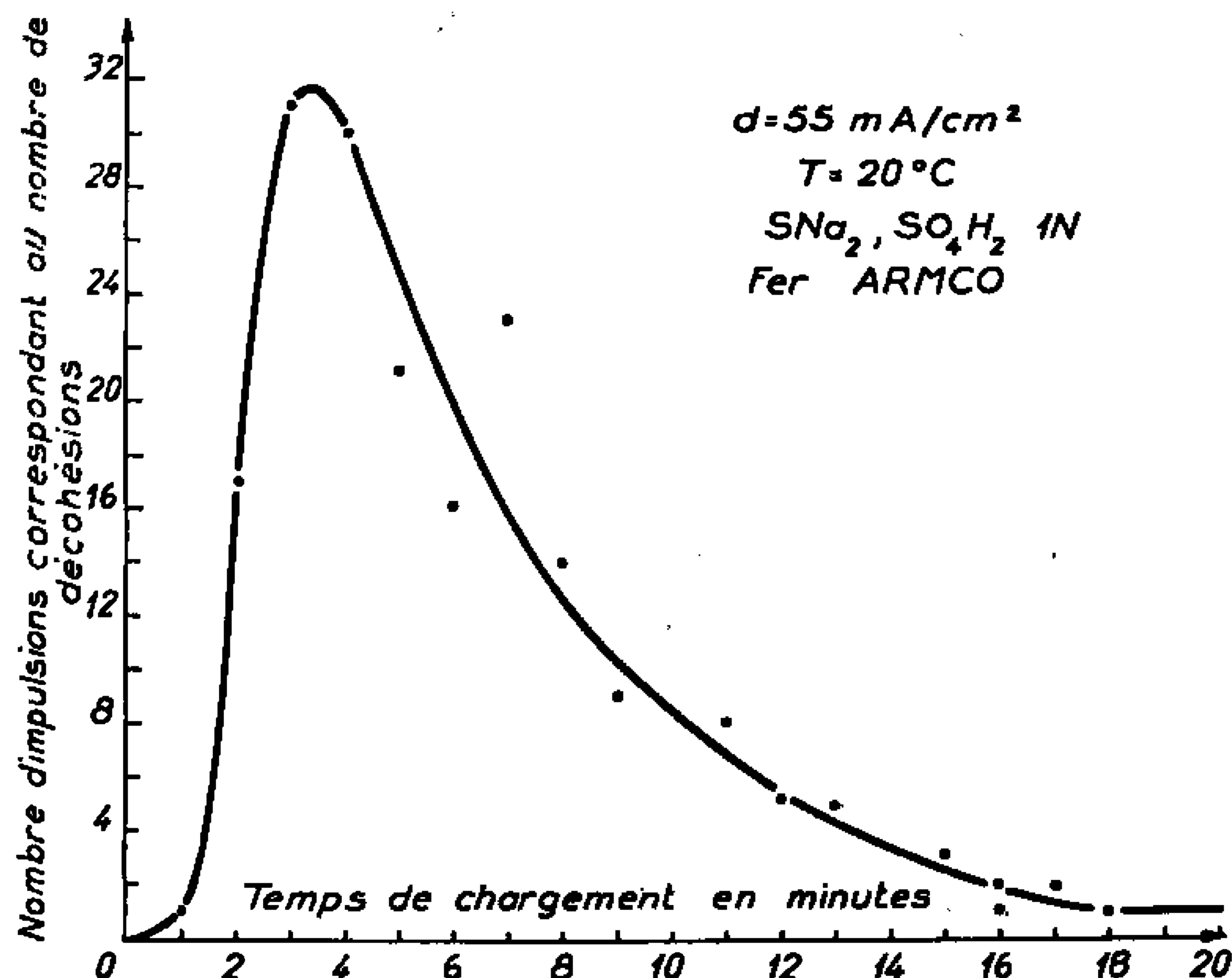


Fig. 4. — Diagramme indiquant le nombre de soufflures créées par minute de chargement, en présence de SNa_2.

soufflures soit gênée à la suite de l'écrouissage du fer par les premières soufflures et que, d'autre part, l'hydrogène moléculaire piégé dans ces défauts diminue aussi la quantité d'hydrogène diffusible.

Ainsi, au cours du chargement cathodique du fer, la formation d'une soufflure s'accompagne d'une émission d'onde acoustique. Ce phénomène permet de suivre les différentes étapes de la fragilisation du fer, en particulier, en présence de catalyseurs d'adsorption chimique.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4411; *Thèse de Doctorat* déposée en mai 1967 (à paraître dans *Métaux, Corrosion, Industries*, octobre 1967).

(2) Gaubert, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 680.

(3) J. Barry Lean, *Thèse*, Paris, n° 816, 1958; *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° 1, 1959, p. 91.

(4) H. Bibring et F. Sébilleau, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° 6, 1959, p. 609.

(5) La direction de l'O.N.E.R.A., ainsi que MM. Hervé Bibring et François Girard, ont mis à notre disposition le matériel expérimental de détection.

(6) M. Dadian, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1114.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'extraction des sulfate et chlorure d'uranyle par la tri-iso-octylamine en solution dans trois solvants organiques.* Note (*) de Mme ALIETTE S. VIEUX, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'extraction du sulfate d'uranyle et du chlorure d'uranyle par la tri-iso-octylamine (T. I. O. A.) dans trois solvants, benzène, xylène et tétrachlorure de carbone, et déterminé la formule des composés extraits ainsi que la valeur de leur constante de dissociation. Des études analogues ont déjà été entreprises [(1) à (10)].

1. CAS DU SULFATE D'URANYLE. — A. *Extraction du sulfate d'uranyle par la T. I. O. A. en fonction de l'acidité.* — En mettant en contact une solution aqueuse d'acide sulfurique et la solution d'amine dissoute dans un solvant organique, il peut se former du sulfate et du bisulfate selon les équilibres



$$2\,R_3N + 2\,H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons (R_3NH)_2SO_4$$

et



$$R_3N + 2\,H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons R_3NH^+HSO_4^-,$$

R_3N désignant la T. I. O. A.

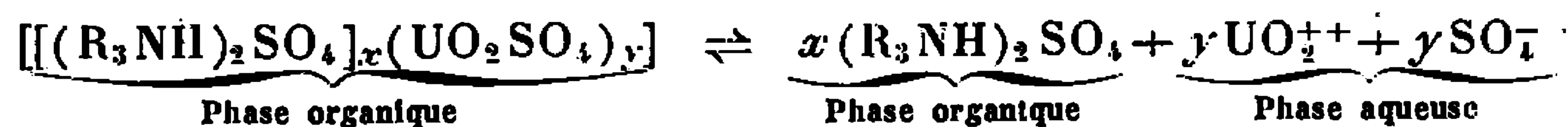
Le sulfate et le bisulfate d'amine se trouvent dans la phase organique. Les conditions de formation du sulfate et du bisulfate d'amine, décrites dans une Note précédente (11), permettent de déduire si le complexe, sel d'amine-sulfate d'uranyle, se fait préférentiellement avec le sulfate ou le bisulfate de T. I. O. A., en étudiant l'acidité optimale pour l'extraction du cation UO_2^{++}.

Nous avons constaté que, dans le cas du benzène, le maximum d'extraction correspond à la quantité d'acide nécessaire pour former le sulfate d'amine. Nous en avons déduit que le complexe extrait est le complexe sulfate d'amine-sulfate d'uranyle dont la formule globale est



$$[(R_3NH)_2SO_4]_x\,[UO_2SO_4]_y.$$

B. *Détermination de la formule du complexe.* — Les équilibres suivants ont lieu :



$$\underbrace{[[(R_3NH)_2SO_4]_x(UO_2SO_4)_y]}_{\text{Phase organique}} \rightleftharpoons \underbrace{x\,(R_3NH)_2SO_4}_{\text{Phase organique}} + \underbrace{y\,UO_2^{++} + y\,SO_4^{-}}_{\text{Phase aqueuse}}$$

Nous avons préparé une solution de sulfate d'amine exempte d'amine libre et de bisulfate avec chacun des trois solvants étudiés. Cette solution

a été agitée avec des solutions de sulfate d'uranyle de concentration croissante en vue de déterminer la quantité maximale d'uranium extraite.

Dans ces conditions, nous avons remarqué que le maximum d'extraction a lieu quand deux molécules de sulfate d'amine sont en présence d'une molécule de sulfate d'uranyle dans la phase organique. Le complexe a donc comme formule $[(R_3NH)_2SO_4]_2(UO_2SO_4)$.

Cette formule a été confirmée par destruction du complexe [5].

C. *Détermination de la constante d'équilibre du complexe.* — L'équilibre de dissociation du complexe sulfate d'uranyle-sulfate d'amine est le suivant :



$$[(R_3NH)_2SO_4]_2(UO_2SO_4) \rightleftharpoons 4R_3N + 4H^+ + UO_2^{++} + 3SO_4^{--},$$

avec

$$K = \frac{|R_3N|^4 |H^+|^4 |UO_2^{++}| . |SO_4^{--}|^3}{|[(R_3NH)_2SO_4]_2(UO_2SO_4)|}$$

Le principe de la détermination de cette constante K a été exposé en détail par C. Boirie [1].

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

	K.
Benzène	$(3,10 \pm 1,2).10^{-23}$
Xylène	$(1,69 \pm 0,38).10^{-20}$
Tétrachlorure de carbone	$(4,15 \pm 1,30)$ »

Chacun de ces résultats est la moyenne de cinq ou six valeurs.

2. Cas du chlorure d'uranyle. — Comme pour le sulfate d'uranyle, l'extraction du chlorure d'uranyle est fonction de l'acidité de la phase aqueuse. D'après Bizot et Trémillon [5], il y a un maximum d'extraction du chlorure d'uranyle par la tri-*n*-octylamine dans le tétrachlorure de carbone en milieu HCl assez concentré (entre 6 et 8 N).

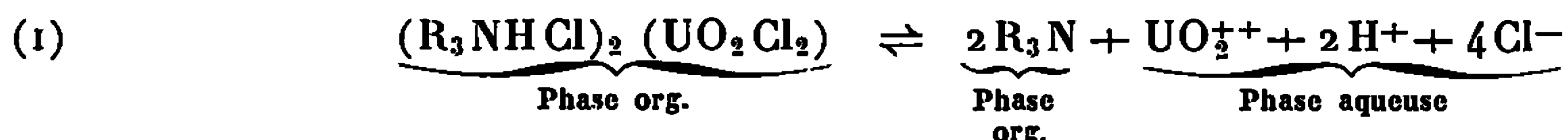
En ce qui concerne l'extraction par la T. I. O. A., des essais préliminaires ont montré que le milieu HCl 6 N était favorable.

A. *Détermination de la formule du complexe extrait.* — Une solution du complexe organique obtenue en saturant une solution de l'amine par un grand volume de solution aqueuse de chlorure d'uranyle en milieu HCl concentré, est ensuite agitée avec une solution de carbonate de sodium [5]. Les différents constituants du complexe sont alors dosés. Nous avons ainsi conclu que la formule globale du complexe est



$$(R_3NHCl)_2(UO_2Cl_2).$$

B. *Détermination de la constante d'équilibre du complexe.* — Si l'on met en présence une solution du complexe organique et un volume égal d'une solution de chlorure de sodium, le complexe est partiellement dissocié selon l'équilibre :

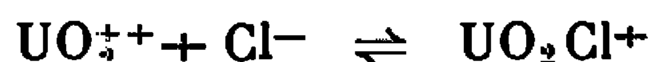


$$(1)\qquad \underbrace{(R_3NHCl)_2\,(UO_2Cl_2)}_{\text{Phase org.}} \rightleftharpoons \underbrace{2\,R_3N}_{\text{Phase org.}} + \underbrace{UO_2^{++} + 2\,H^+ + 4\,Cl^-}_{\text{Phase aqueuse}}$$

avec

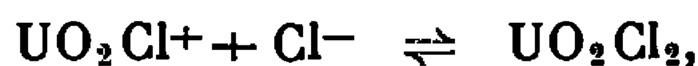
$$K = \frac{|R_3N|^2\,|UO_2^{++}|.|H^+|^2\,|Cl^-|^4}{|(R_3NHCl)_2\,(UO_2Cl_2)|}.$$

C'est cette constante que nous voulons déterminer. On peut atteindre directement les différents termes de cette constante, seule la concentration, en phase aqueuse, du cation UO_2^{++} libre doit être reliée à la concentration totale du cation UO_2^{++} sous toutes ses formes dans cette même phase. En effet, il y a formation des complexes chlorure suivant les équilibres



$$UO_2^{++} + Cl^- \rightleftharpoons UO_2Cl^+$$

et



$$UO_2Cl^+ + Cl^- \rightleftharpoons UO_2Cl_2,$$

équilibres dont les constantes sont connues [12]. D'après les valeurs de celles-ci, il n'existe en solution, que les espèces UO_2^{++} et UO_2Cl^+. Dès lors, la détermination de la constante K devient aisée.

Les résultats sont les suivants :

	K.
Benzène....................	$(0,22 \pm 0,12).10^{-10}$
Xylène......................	$(0,49 \pm 0,10)$ »
Tétrachlorure de carbone.....	$(1,18 \pm 0,13)$ »

Remarque. — Si l'on tient compte de l'équilibre :



$$(2)\qquad \underbrace{R_3NHCl}_{\text{Phase org.}} \rightleftharpoons \underbrace{R_3N}_{\text{Phase org.}} + \underbrace{Cl^- + H^+}_{\text{Phase aqueuse}}$$

avec

$$K_0 = \frac{|R_3N|.|Cl^-|.|H^+|}{|R_3NHCl|}.$$

Une autre constante peut être calculée. En effet, l'équilibre (1) devient



$$(3)\qquad (R_3NHCl)_2\,(UO_2Cl_2) \rightleftharpoons 2\,R_3NHCl + UO_2^{++} + 2\,Cl^-,$$

avec

$$K' = \frac{|R_3NHCl|^2\,|UO_2^{++}|.|Cl^-|^2}{|(R_3NHCl)_2\,(UO_2Cl_2)|} = \frac{K}{K_0^2}.$$

Les valeurs de K_0 pour les différents solvants sont connues [11], d'où :

	K'.
Benzène	$1{,}3.10^{-3}$
Xylène	$5{,}2.10^{-4}$
Tétrachlorure de carbone	$7{,}1$ »

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) C. Boirie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 980 et 1088 et *Thèse*, Université de Paris, 1958.

(2) L. Lorenzini, C. Stoppa et W. Barbieri, *Metall. Ital.*, 54, 1962, p. 38.

(3) F. L. Moore, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 908.

(4) F. L. Moore, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 1075.

(5) J. Bizot et B. Tremillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 122.

(6) C. F. Coleman, K. B. Brown, G. B. Moore et D. S. Crouse, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 1756.

(7) P. R. Danesi, F. Orlandini et Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 449.

(8) W. E. Keder, J. C. Sheppard et A. S. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 1960, p. 327.

(9) T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 1965, p. 92.

(10) A. S. Wilson et N. E. Keder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 259.

(11) A. S. Vieux, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 987.

(12) Arland, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1967, p. 1151-1167.

(*Université Lovanium, Faculté des Sciences, Kinshasa, XI, République Démocratique du Congo.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination automatique rapide des teneurs en carbone, hydrogène et azote des composés organiques phosphorés et fluorés sur prélèvements décimilligrammiques.* Note (*) de MM. **Jan Binkowski** et **Roger Lévy**, présentée par M. Henri Moureu.

Le poste de combustion de l'analyseur automatique de Walisch qui permet de doser le carbone, l'hydrogène et l'azote sur un même prélèvement décimilligrammique d'un composé organique a été modifié en vue de permettre également l'analyse des combinaisons organiques phosphorées et fluorées.

La méthode mise au point par Walisch [1] pour les microdosages automatiques du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sur un même prélèvement décimilligrammique d'une combinaison organique comporte les phases suivantes : combustion dans un courant d'hélium oxygéné complétée par une oxydation en courant gazeux sur oxyde de cuivre à environ 900°C; absorption de l'oxygène en excès et réduction des oxydes de l'azote sur cuivre métallique; mesure numérique de signaux proportionnels aux quantités de carbone d'hydrogène et d'azote contenues dans le prélèvement par un dispositif comprenant les deux cellules d'un catharomètre et un intégrateur linéarisé couplé à un compteur décimal.

Cette méthode permet d'obtenir des résultats corrects des trois dosages, à la fréquence de près de quatre cycles analytiques à l'heure, sur des composés susceptibles de contenir des hétéroéléments tels que chlore, brome, iode ou soufre.

Par contre, lors de sa mise en œuvre pour l'analyse en série de *composés organiques phosphorés*, l'expérience montre que l'oxyde de cuivre employé comme catalyseur et donneur d'oxygène devient rapidement inactif, ce qui conduit à l'obtention de teneurs en carbone toujours erronées par défaut.

Afin de remédier à cet inconvénient nous avons remplacé l'oxyde de cuivre par l'oxyde cobaltocobaltique Co_3O_4 qui résiste mieux à l'empoisonnement par les oxydes du phosphore [2]. En outre, pour éviter les perturbations apportées par ces oxydes, ces derniers sont retenus par absorption sur ponce argentée. Simultanément, la température de la chambre de combustion est élevée à 1050-1100°C; il s'ensuit la possibilité de brûler complètement les résidus des composés analysés qui se déposent sur la paroi intérieure du tube à combustion sous forme d'un film d'hémipentoxyde de phosphore et de carbone.

Par ailleurs, en vue de permettre l'analyse de *composés organiques fluorés* nous disposons dans le tube à combustion une couche de dioxyde de cérium [3] dont l'effet est de retenir le fluor formé lors de la combustion de ces combinaisons.

En définitive, la garniture du tube à combustion comporte, à partir du capillaire abducteur et au sein d'un four porté à la température de 680°C les réactifs rappelés ci-après :

— *laine d'argent*; couche de 5 cm de longueur ne pénétrant que d'environ 1 cm dans le four;

— *ponce argentée;* couche de 2,5 cm de longueur;

— *oxyde cobaltocobaltique sur support d'alumine frittée en grains;* couche de 17 cm de longueur.

Cette garniture est complétée par le *dioxyde de cérium* en couche de 3,5 cm de longueur, au sein d'un second four porté à la température de 700-750°C. Elle est finalement suivie par la chambre de combustion du tube à combustion dont la longueur est de 8,5 cm et qui est portée à une température de 1050-1100°C au sein d'un troisième four.

Cette méthode a été éprouvée par l'analyse de substances types phosphorées et fluorées caractérisées par des teneurs en carbone variant entre de très larges limites ainsi que par des structures diverses et comportant, en particulier, des liaisons carbone-phosphore (C—P) qui sont réputées pour leur comportement réfractaire. Les résultats obtenus montrent que l'*erreur possible* est comprise entre les limites classiques de $\pm$ 0,3 unité des teneurs centésimales.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) W. WALISCH, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2314.
(2) J. BINKOWSKI et M. VEČEŘA, *Mikrochim. Acta*, 1965, p. 842.
(3) I. MONAR, *Mikrochim. Acta*, 1965, p. 208.

(*Service Central de Microanalyse
du Centre National de la Recherche Scientifique,
2, rue Henri Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et magnétique de l'oxyde trirutile* Ta_2VO_6. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde mixte Ta_2VO_6 a été mis en évidence. Il cristallise dans une surstructure du groupe rutile, son groupe d'espace est P 4/*mnm*, ses paramètres cristallins ont été mésurés. L'étude magnétique montre que cet oxyde est paramagnétique, et obéit à une loi de Curie-Weiss. Le moment de l'ion vanadium est bien celui de l'ion V^{2+}.

Les oxydes mixtes de tantale et des métaux de transition de formule générale $MeTa_2O_6$ où Me représente un métal bivalent tel que Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, ... ont des propriétés magnétiques relativement peu connues, leurs structures cristallines ont cependant déjà été partiellement étudiées [(1), (2), (3)]. Ils appartiennent au système trirutile de groupe d'espace P 4/*mnm* qui dérive de la structure rutile par un triplement de la maille simple suivant l'axe *c*, ce triplement est le fait d'une distribution régulière des atomes Ta^{5+} et Me^{2+} suivant l'axe Z. L'existence de cette structure semble correspondre à un rapport des rayons ioniques des ions bivalents et pentavalents compris entre certaines limites bien précises au-delà desquelles la structure ne paraît pas pouvoir exister. Or la valeur du rayon « théorique » du vanadium bivalent (4) pouvait laisser présager l'existence d'un composé de formule Ta_2VO_6, isomorphe des précédents. C'est pourquoi dans le cadre d'une étude générale des oxydes trirutiles, nous avons tenté la préparation de cet oxyde mixte.

Les préparations ont été faites par recuits dans l'état solide à des températures comprises entre 900 et 1050° des mélanges $Ta_2O_5 + VO$ et $Ta_2O_5 + V_2O_3 + V$. Nous avons utilisé pour réaliser ces mélanges :

— Ta_2O_5 : « Koch Light » 3 N calciné à 200° avant utilisation;

— VO : Préparé au laboratoire à 850° sous vide;

— V : Vanadium pur à 99,5 % « Koch Light »;

— V_2O_3 : Obtenu par la réduction de V_2O_5 ou de VO_3NH_4 par l'hydrogène à 700°.

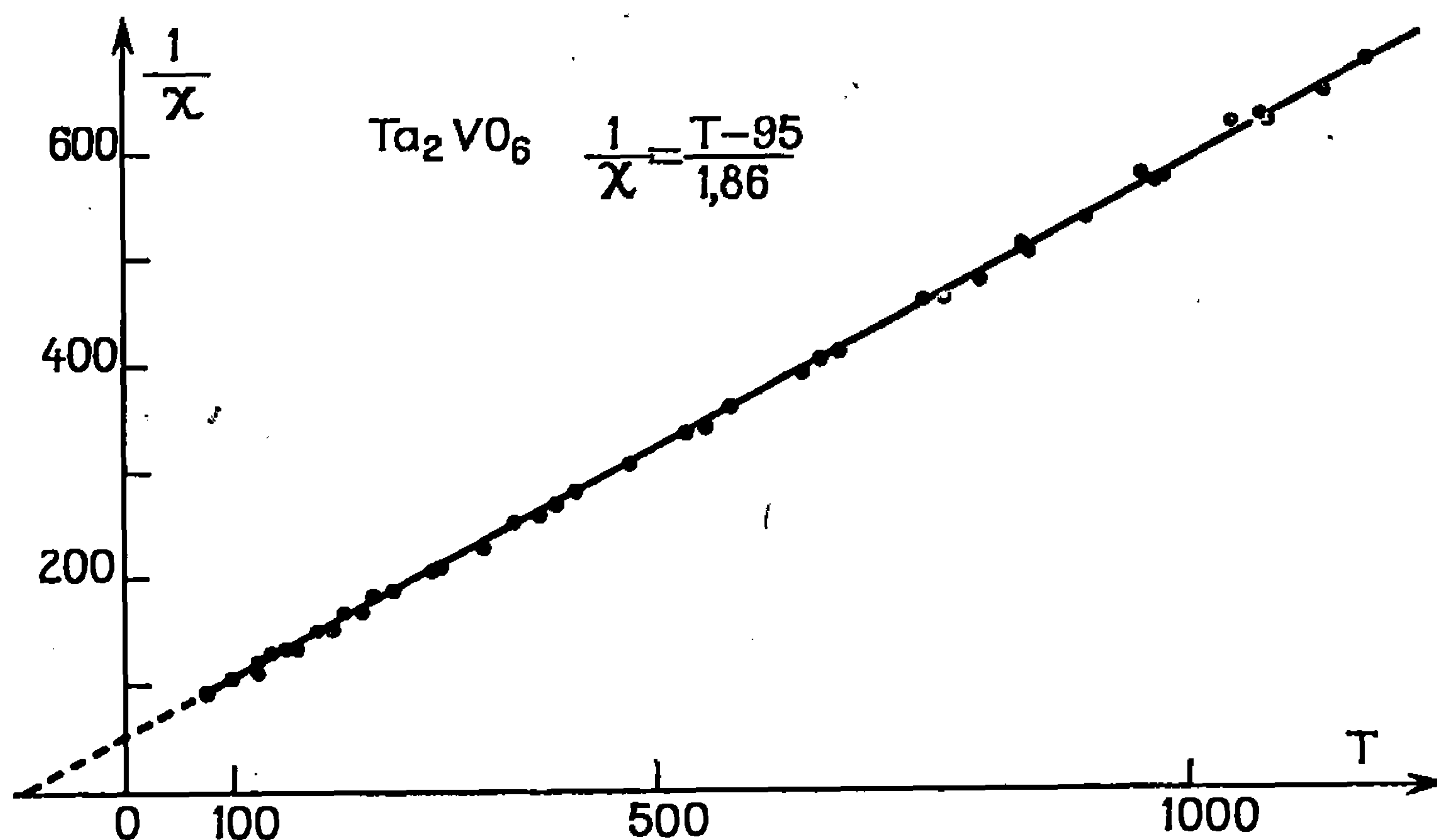
Les mélanges sont broyés et recuits en ampoules de silice scellées sous vide. Ils subissent deux ou trois recuits de 24 h entrecoupés de broyages d'homogénéisation et sont ensuite refroidis rapidement de leur température de préparation à la température ordinaire.

Les clichés de diagrammes X(λ_{K_α} du cuivre, « Philips » P. W. 1310/00) montrent que les oxydes de tantale et de vanadium ont réagi et forment une seule phase pure, dont toutes les raies peuvent être indexées dans un système quadratique, isomorphe du type trirutile. Les paramètres *a*

et c ont été mesurés à l'aide des raies situées aux grands angles; les densités expérimentales mesurées au pienomètre, en bon accord avec les densités théoriques, confirment l'existence de deux motifs élémentaires Ta_2VO_6 par maille. Le tableau suivant résume nos résultats.

	a (Å).	c (Å).	d_{exp}.	$d_{théor}$.
Ta_2VO_6	4,758	9,159	8,03	8,15

L'étude cristallographique complète par mesure des intensités de raies du diagramme X [5] montre bien que l'oxyde mixte Ta_2VO_6 cristallise



dans le groupe d'espace P $4/mnm$ et permet de préciser les positions des différents atomes dans la maille.

$$V\,(2a):\quad 0,0,0;\quad 1/2,1/2,1/2;$$
$$Ta\,(4e)\pm(0,0,1/3;\ 1/2,1/2,1/3+1/2);$$
$$O_I\,(4f)\pm(u_1,u_1,0;\ u_1+1/2,1/2-u_1,1/2);$$
$$O_{II}\,(8j)\pm(u_2,u_2,1/3;\ u_2,u_2,1/3;\ u_2+1/2,1/2-u_2,1/3+1/2).$$

Nous avons admis en première approximation que les ions tantale et oxygène se plaçaient aux cotes 1/3 suivant l'axe z, approximation qui a été justifiée par l'étude complète des intensités de raies. Cette même étude a permis également de calculer le paramètre moyen de l'oxygène pour lequel nous donnons la valeur $u_1 = u_2 = u = 0{,}302 \pm 0{,}003$.

L'étude paramagnétique par la méthode de Faraday, a été faite sur une balance à capteur de déplacement [6]. Cet oxyde mixte est paramagnétique et sa susceptibilité moléculaire moyenne est à 20°C :

$$\chi_m = 4.750.10^{-6}\ \text{u. é. m. C. G. S.} \pm 40.10^{-6}.$$

L'étude des susceptibilités atomiques en fonction de la température a été effectuée entre 77 et 1100°K. Comme terme correctif de diamagné-

tisme ([7]) nous avons appliqué $\chi^{\text{n}} = -70.10^{-6}$ C. G. S. valeur calculée à partir des atomes élémentaires composant la molécule. Cette correction est d'une relative imprécision, car peu de valeurs sont connues pour les oxydes de ce type. La phase Ta_2VO_6 obéit dans l'intervalle de température exploré, à une loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - 95}{1{,}86}$$

comme le montre la figure.

La valeur de la constante de Curie obtenue est assez proche de la valeur correspondant au moment de spin d'un atome possédant trois électrons non appariés sur sa couche externe et paraît donc extrêmement intéressante pour la détermination de l'état de valence du vanadium. En effet l'ion V^{2+} de configuration $3\,d^3$ et de niveau ${}^4F_{3/2}$, possède un moment de spin effectif calculé de $\mu_{\text{eff}} = 3{,}87$ ($C_{V^{2+}} = 1{,}875$). Or nous avons trouvé $\mu_{\text{eff}} = 3{,}86$ ($C = 1{,}86$). Il semble donc bien que l'ion V^{2+} soit présent dans l'oxyde Ta_2VO_6 et qu'en coordinence octaédrique, contrairement à ce qui se passe pour l'oxyde VO, mais en accord avec les valeurs obtenues pour certains dérivés chlorés, le vanadium divalent possède un moment de spin sans contribution orbitale.

L'étude de l'oxyde mixte Ta_2VO_6 que nous venons d'exposer a mis en évidence les faits fondamentaux suivants :

— L'isomorphisme complet entre Ta_2VO_6 et les oxydes mixtes de formule générale Ta_2MeO_6.

— L'existence très probable de l'ion « V^{2+} » engagé dans une structure de type trirutile ayant une constante de Curie de 1,86 et une distance caractéristique V—O de 2,146 Å.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) V. M. Goldschmit, *Skrifer Norske Videnshap Akad Oslo Mal Nalurv Klasse*, n° 1, 1926.
([2]) A. Byström, B. Hok et B. Mason, *Arkiv Minerai Geol.*, 15 B, n° 4.
([3]) C. Brian Mason Vitaliano, *J. Amer. Mineralogist*, 37, n° 1, 1962, p. 53-57.
([4]) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, juillet-septembre 1966, p. 3-13.
([5]) J. C. Bernier et P. Poix (inédit).
([6]) J. C. Bernier, *Thèse*, Université de Paris, 1965.
([7]) A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structures*, Masson, Paris.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 465, *Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Mannich appliquée aux alcoyl-3 cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Gérard Descotes** et **Serge Laurent**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les bases de Mannich dérivées des alcoyl-3 cyclohexanones (I) sont formées d'un mélange d'isomères (II + III) avec un pourcentage prépondérant en alcoyl-3 diméthylaminométhyl-5 cyclohexanones (III). Pour la dihydroisophorone (I; $R = R_1 = CH_3$), on obtient préférentiellement la base de Mannich (II).

Une Note précédente [1] indiquait la formation d'isomères de position pour les bases de Mannich des alcoyl-2 cyclohexanones avec un pourcentage plus élevé en isomère le moins substitué. Une isomérisation de la base de Mannich la plus substituée en son isomère la moins substituée avait été également observée.

La réaction de Mannich appliquée aux alcoyl-3 cyclohexanones (I) conduit également à un mélange d'isomères (II) et (III). Cependant, l'isomère (III) est nettement prédominant dans le cas des cyclohexanones monosubstituées (I; $R_1 = H$). Par contre, pour la dihydroisophorone (I; $R = R_1 = CH_3$) le mélange de bases de Mannich obtenu contient essentiellement l'isomère (II), comme l'indique le tableau I.

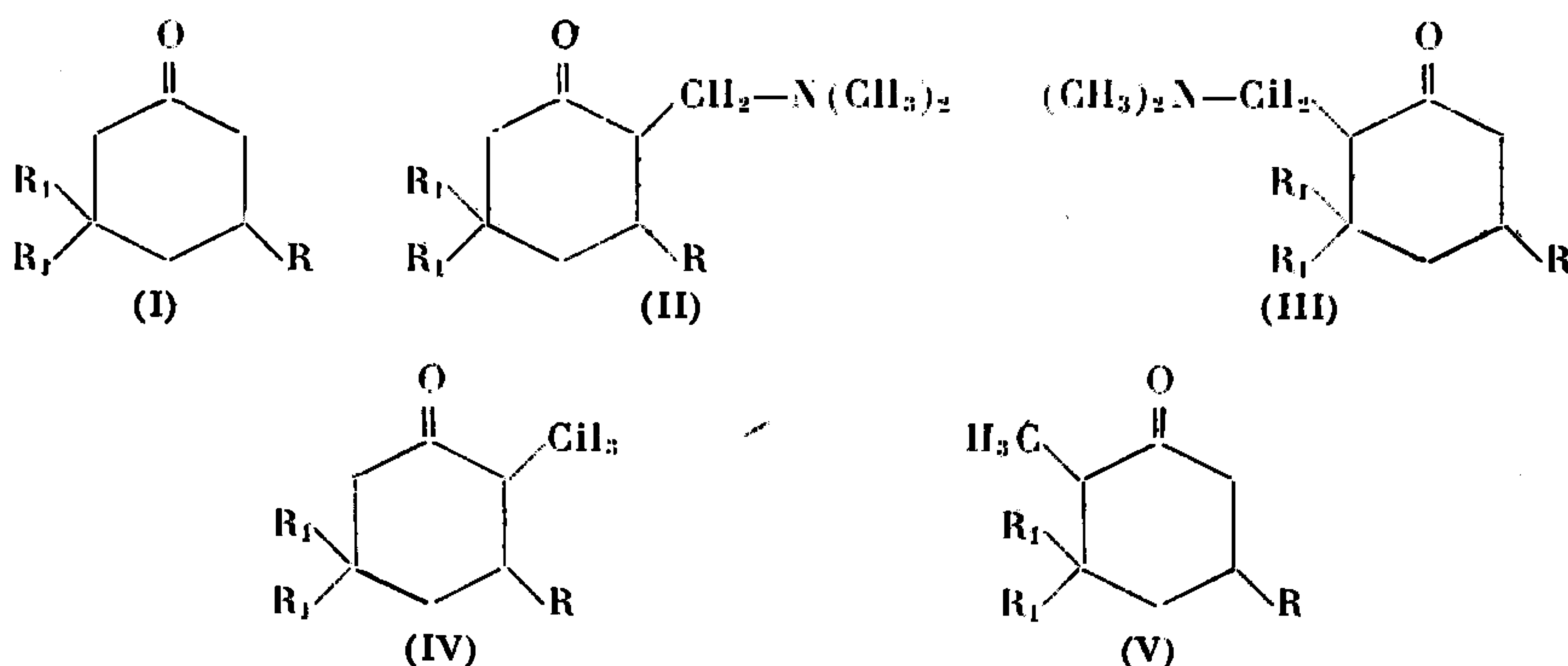


Tableau I.

(I).	% (II).	% (III).
$R = CH_3$; $R_1 = H$	10	90
$R = C_6H_5$; $R_1 = H$	12	88
$R = R_1 = CH_3$	95	5

Ces résultats ont été obtenus pour des temps de réaction allant de 5 à 10 mn à des températures voisines de 100°C. L'identification et le dosage des isomères (II) et (III) n'ont pu être réalisés par R. M. N. comme dans le cas des alcoyl-2 cyclohexanones [1]. Le mélange a été identifié essentiellement à partir des cétones (IV) et (V) obtenues par hydrogénolyse des bases de Mannich (II + III) en présence de palladium sur noir de carbone [2].

Les cyclohexanones (IV) et (V) synthétisées selon des méthodes connues [(3), (4), (5)] ont pu être comparées et identifiées. Leurs principales caractéristiques, correspondant à des mélanges de stéréoisomères non séparés sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Cyclohexanone.	É (°C/mm Hg).	n_D^{25}.	Dérivé cristallisé.	F°C (solvant).	Réf.
(IV) R = CH_3; R_1 = H......	74/23	1,444 6	Semicarbazone	172 (a)	(3)
(V) R = CH_3; R_1 = H......	(*)	1,449 0	»	203 (a)	(4)
(IV) R = C_6H_5; R_1 = H.....	(*)	1,533 8	2.4-DNPH	174 (b)	(**)
(V) R = R_1 = CH_3.........	86/16	1,449 0	»	133 (b)	(5)

(*) Séparée par C.P.V. sur silicone « SE 30 ».
(**) Synthétisée par application de la réaction de Michaël entre le méthylacétylacétate d'éthyle et la base de Mannich dérivée de l'acétophénone selon (6).
(a) Alcool.
(b) $CHCl_3 + CH_3OH$.

Ces principaux résultats indiquent nettement que *la base de Mannich formée préférentiellement pour les alcoyl-3 cyclohexanones résulte de l'attaque électrophile sur le carbone le moins encombré*. Des résultats analogues avaient été déjà obtenus pour la réaction d'acylation des alcoyl-3 cyclohexanones (7).

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) G. DESCOTES et S. LAURENT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 714.
(2) J. AKNIN et D. MOLHO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 30, 1963, p. 604.
(3) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 927.
(4) J. COLONGE, J. DREUX et M. THIERS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1425.
(5) A. W. ALLAN, R. P. A. SNEEDEN et J. M. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 92, 1959, p. 2186.
(6) E. D. BERGMANN, S. R. BLUMBERG et P. BRACKA, *Tetrahedron Letters*, 20, 1964, p. 195.
(7) G. DESCOTES et Y. QUÉROU, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1231.

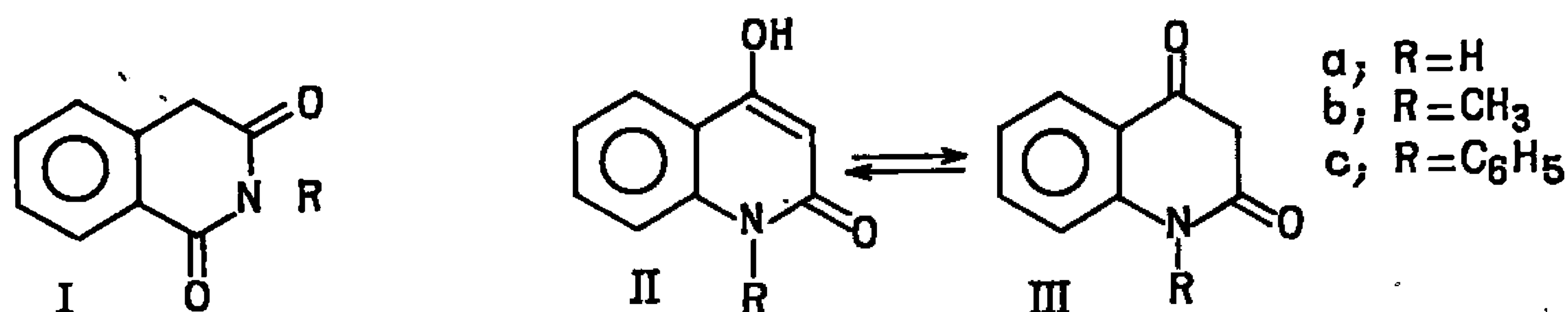
(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences, E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des hydroxy-4 carbostyriles.* Note (*) de MM. **Claude Fournier** et **Jean Decombe**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est montré que l'hydroxy-4 carbostyrile se comporte dans certaines réactions comme l'homophtalimide avec laquelle il est isomère. En particulier, on peut en préparer des dérivés disubstitués en 3, ce qui met en évidence une tautomérie céto-énolique; mais la formation de composés spiranniques est moins générale et n'a pu être réalisée que dans quelques cas particuliers.

Dans des Notes précédentes ([1]) nous avons décrit un certain nombre de nouveaux dérivés de l'homophtalimide et de ses dérivés N-méthylé et N-phénylé [formule (I)] mettant en jeu le caractère acide du groupement méthylénique. En particulier nous avons préparé des dérivés géminés parmi lesquels plusieurs composés spiranniques.

Or, l'hydroxy-4 carbostyrile [formule (II); R = H] présente d'évidentes analogies de structure avec l'homophtalimide. On sait d'ailleurs que ces deux composés se comportent de la même manière vis-à-vis de l'acide nitreux ([2]) et des sels de diazonium ([3]). Il était donc intéressant d'essayer de réaliser avec l'hydroxy-4 carbostyrile des synthèses analogues à celles que nous avons effectuées avec les homophtalimides et de mettre ainsi en évidence une tautomérie (II) ⇌ (III).



Nous avons d'abord étudié l'action des halogènes qui avait déjà fait l'objet de plusieurs publications dont les conclusions ne sont pas cohérentes. C'est ainsi que A. Meyer et P. Heimann ([4]) décrivent trois dérivés monobromés et que Hardman et Partridge ([5]) obtiennent un dérivé monobromé différent des précédents. Mihailo et coll. ([6]) retrouvent une partie de ces résultats, mais infirment les conclusions de Meyer et Heimann en ce qui concerne la structure des produits qu'ils décrivent. Ziegler ([7]) en utilisant le chlorure de sulfuryle comme agent d'halogénation décrit un dérivé dichloré.

En présence de ces incertitudes nous avons repris ce problème sous une autre forme en faisant agir un halogène naissant formé à partir d'un mélange halogénure-halogénate. L'expérience a montré que, dans ces conditions, on obtient un dérivé dihalogéné en position 3. En effet, il réagit avec la morpholine selon la réaction de Kerfanto ([8]) pour donner un dérivé gem-dimorpholiné dont l'hydrolyse conduit à la quinisatine connue par ailleurs.

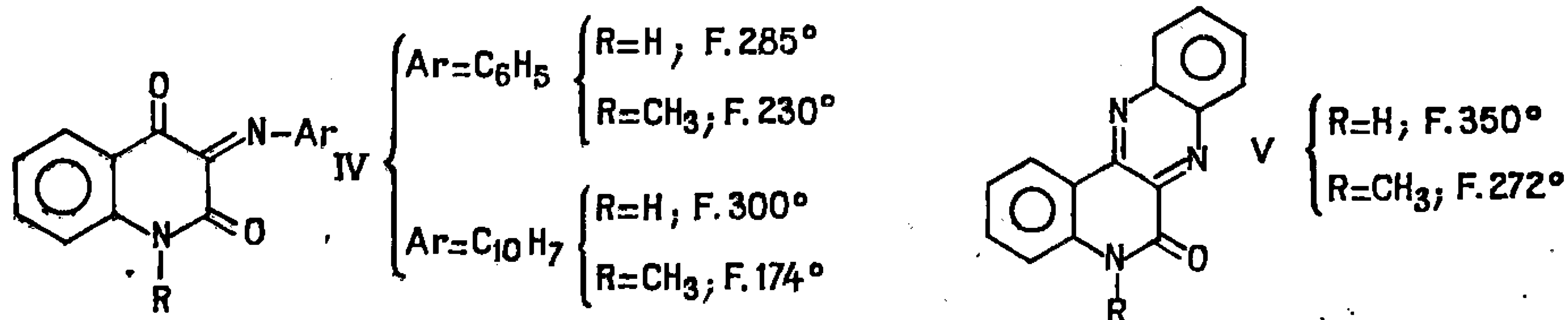
En utilisant le mélange chlorure-chlorate on obtient un dérivé dichloré identique à celui préparé par Ziegler dont la structure se trouve ainsi démontrée. Ces résultats s'étendent sans difficultés aux dérivés N-méthylé et N-phénylé. Ont été ainsi obtenus :

— la dichloro-3.3 dicéto-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 quinoléine; F 175°; dérivé dimorpholiné : F 198°; quinisatine : F 270°;

— la dichloro-3.3 dicéto-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 N-méthylquinoléine; F 147°; dérivé dimorpholiné : huile; N-méthylquinisatine : F 172°;

— la dichloro-3.3 dicéto-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 N-phénylquinoléine; F 198°; dérivé dimorpholiné : F 218°; N-phénylquinisatine : F 239°.

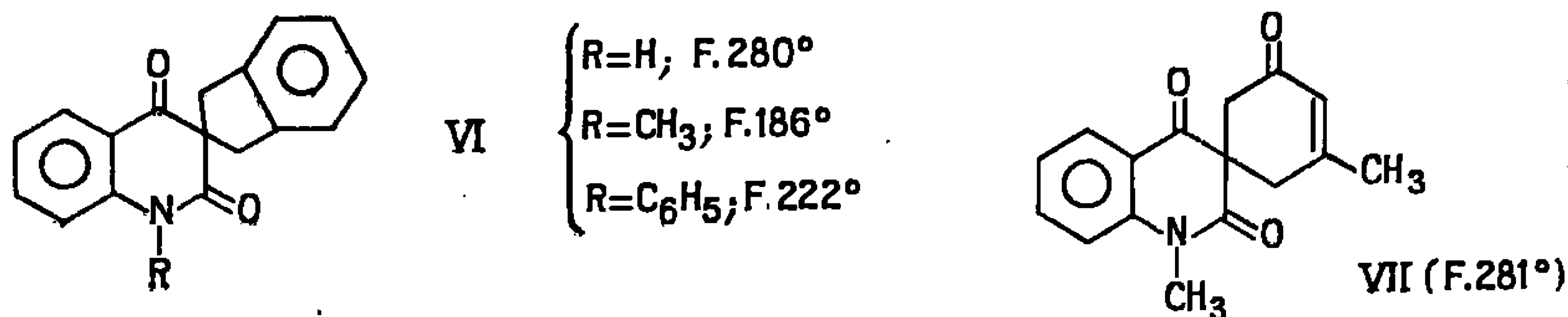
Sous l'action de l'aniline et de la β-naphtylamine les dérivés dichlorés de (III *a*) et (III *b*) se transforment en composés colorés du type azométhine [formule (IV)]. Il est curieux de constater que (III *c*) n'a pas permis d'isoler un produit défini. Avec l'*o*-phénylènediamine, on obtient des quinoxalines [formules (V)].



Ces premiers résultats, analogues à ceux qui ont été obtenus avec les homophtalimides mettent bien en évidence une tautomérie (II) ⇌ (III). Ils laissaient espérer qu'on pourrait également préparer des composés spiranniques dérivant des hydroxy-4 carbostyriles. Mais l'analogie ne peut pas être poussée aussi loin et les résultats sont ici très irréguliers. Des composés spiranniques n'ont pu être obtenus que dans deux cas :

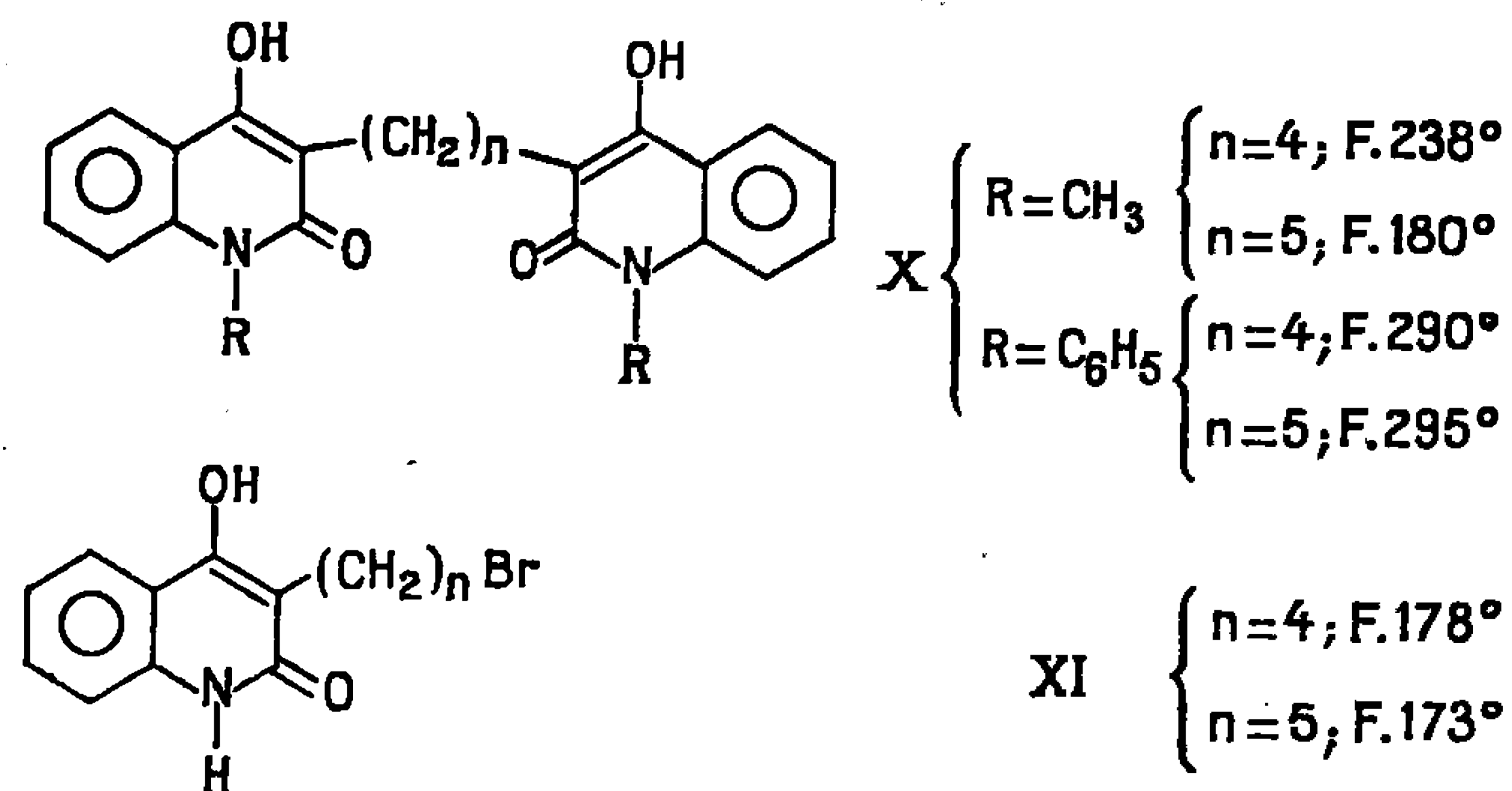
1° avec l'α, α'-dibromoorthoxylène on obtient les trois composés de formule (VI).

2° avec la chloracétone, seul le dérivé N-méthylé a donné un dérivé gem-diacétonylé en 3 qui se cyclise en cyclohexénone de structure spirannique (VII) par déshydratation au moyen de l'acide *p*-toluène sulfonique.



Quant à l'action de l'iodométhylate de diéthylaminobutanone et des dibromures $Br—(CH_2)_n—Br$ qui nous avaient donné facilement des dérivés spiranniques avec les homophtalimides, ils ont donné lieu avec les hydroxy-4 carbostyriles à des résultats tout différents. Le premier réactif n'a conduit

qu'à des dérivés monosubstitués de formule (VIII) cyclisables en dérivés pyranniques de formule (IX). Les dibromures $Br(CH_2)_n Br$ ont conduit à des résultats différents selon qu'il y a substitution ou non à l'azote. Dans le premier cas on obtient des produits de bis-condensation [formule (X)] et dans le second des produits de monosubstitution [formule (XI)]. Tous ces produits présentent en infrarouge la bande d'absorption du groupement OH.



(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) C. Fournier et J. Decombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 507; 264, série C, 1967, p. 210.
(2) Baeyer et Homolka, *Chem., Ber.*, 16, 1883, p. 2216.
(3) A. Meyer et R. Vittenet, *Ann. Chim.*, 17, 1932, p. 295.
(4) A. Meyer et P. Heimann, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 265.
(5) R. Hardman et W. Partridge, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 510.
(6) Mihailo et coll., *Comptes rendus*, 241, 1957, p. 475.
(7) E. Ziegler et coll., *Monatsh. Chem.*, 93, 1962, p. 1376.
(8) M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 493.

(Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de l'halogénure de benzyle sur la C-benzylation des phloracétophénones.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Jean-Philippe Pineau**, présentée par M. Georges Champetier.

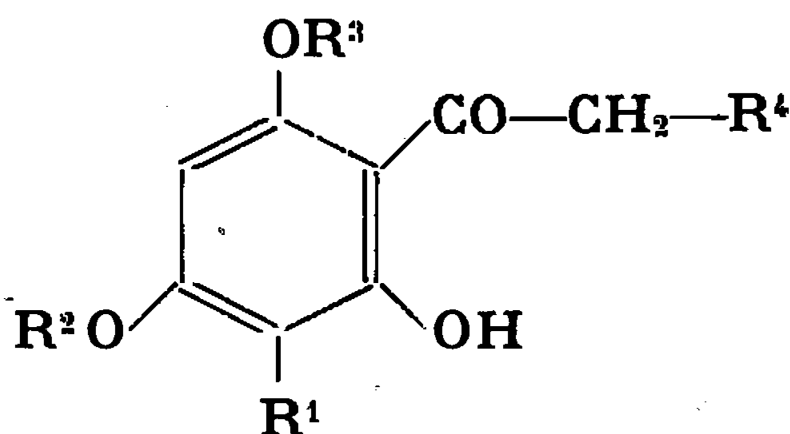
Dans l'acétone, en présence de K_2CO_3, l'action des halogénures de benzyle sur la phloracétophénone donne respectivement 0, 14,5 et 27,5 % de dérivé C-benzylé lorsqu'on passe du chlorure au bromure et à l'iodure, tandis que l'ω-méthoxy-phloracétophénone donne déjà 15 % de dérivé C-benzylé avec le chlorure dans les mêmes conditions.

Chopin et Roux (1) avaient montré qu'en présence d'iodure de sodium, l'action du chlorure de benzyle sur la phloracétophénone dans l'acétone en présence de K_2CO_3 conduisait à une C-benzyl di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone, alors qu'en l'absence d'iodure, seule la di-O-benzyl-2.4 phloracétophénone est obtenue. Nous avons pu établir la position 3 du benzyle nucléaire dans le produit de C-benzylation de la phloracétophénone par passage à la C-benzyl-8 chrysine (2). A cette occasion, nous avons étudié l'influence de l'halogénure de benzyle sur la nature et les proportions des dérivés benzylés formés, en opérant sur 5 g (0,03 mole) de phloracétophénone dans 100 cm^3 d'acétone anhydre en présence de 15 g de K_2CO_3 anhydre et en portant au reflux pendant 30 h avec 0,14 mole d'halogénure de benzyle. Après filtration, évaporation de l'acétone et entraînement à la vapeur de l'excès d'halogénure de benzyle, le résidu est repris dans le méthanol et soumis à une cristallisation fractionnée.

Avec le chlorure de benzyle, on obtient 3,9 g (37 %) de di-O-benzyl-2.4 phloracétophénone (I), F 99°. La chromatographie des liqueurs mères sur couche mince de gel de silice ne présente aucune tache correspondant au dérivé C-benzylé.

Avec le bromure de benzyle, on obtient d'abord 1,9 g (14,5 %) de C-benzyl-3 di-O-benzyl-4.6 phloracétophénone (II), F 124°, puis 2,6 g (25 %) du dérivé O-benzylé précédent, F 99°.

Avec le chlorure de benzyle en présence de NaI (100 mg), on obtient d'abord 3,6 g (27,5 %) de dérivé C-benzylé, F 124°, puis 1,9 g (18 %) de dérivé O-benzylé, F 99°.



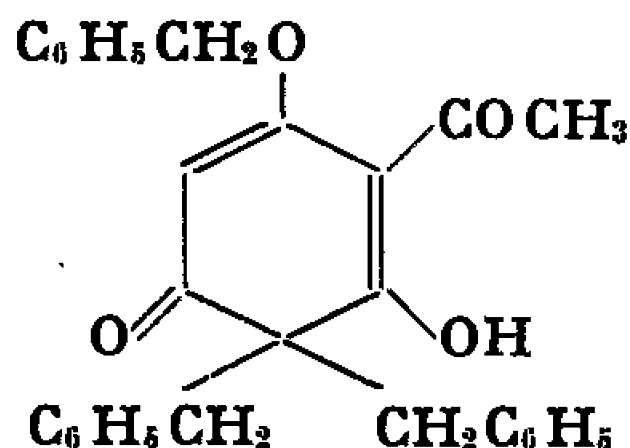
(I) $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$
(II) $R^1 = R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$, $R^4 = H$
(III) $R^1 = R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$, $R^4 = OCH_3$
(IV) $R^1 = R^2 = CH_2C_6H_5$, $R^3 = H$, $R^4 = OCH_3$
(V) $R^1 = CH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = OCH_3$
(VI) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_2C_6H_5$, $R^4 = OCH_3$

Le rendement global de la benzylation augmente légèrement en passant du chlorure (37 %) au bromure (39,5 %) et à l'iodure (45,5 %), mais le rapport entre les rendements en dérivés C- et O-benzylés passe de o pour le chlorure à 0,6 pour le bromure et à 1,5 pour l'iodure de benzyle.

Du fait de l'échange d'halogène qui se produit en milieu acétonique entre le chlorure de benzyle et l'iodure de sodium et qui sert de base à la préparation de l'iodure de benzyle ([3]) on peut assimiler l'action du chlorure de benzyle en présence d'iodure de sodium à celle de l'iodure de benzyle constamment régénéré au cours de la réaction.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux qui ont été obtenus dans l'alcoylation de divers anions mésomères du type énolate, aussi bien en solvant protique ([4]) qu'en solvant aprotique polaire [([5]), ([6])] ou non polaire ([7]).

Dans la benzylation par le bromure ou l'iodure de benzyle, nous avons pu isoler en outre une très petite quantité d'un nouveau dérivé tribenzylé, $C_{29}H_{26}O_4$, F 134°, λ_{max}^{EtOH} 229, 269 et 325 mμ (log ε 4,05, 3,77 et 3,76), $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}, dont le spectre de R. M. N. (60 MHz, $CDCl_3$) présente un proton isolé à δ 5,32.10^{-6}, deux protons non couplés à δ 4,86.10^{-6} et quatre protons couplés deux à deux (δ_A 3,48, δ_B 3,17.10^{-6}, J_{AB} 13 Hz). Ces propriétés spectrales permettent de penser à la structure suivante :



par comparaison avec les déplacements chimiques (6,02.10^{-6} pour H aromatique, 5.10^{-6} pour $O—CH_2—C_6H_5$, 3,97.10^{-6} pour $C—CH_2—C_6H_5$) observés dans les mêmes conditions pour le dérivé tribenzylé (II).

En appliquant la même technique de benzylation à l'ω-méthoxyphloracétophénone, nous avons obtenu avec le chlorure de benzyle seul 15 % de *C-benzyl-3 di-O-benzyl-4.6 ω-méthoxyphloracétophénone* (III), $C_{30}H_{28}O_5$, F 147-148°, λ_{max}^{EtOH} 293 et 331 mμ (log ε 4,17 et 3,49), $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1}.

Avec le chlorure de benzyle en présence d'iodure de sodium, le même produit est obtenu avec un rendement de 33,5 %. Son hydrogénolyse partielle dans le méthanol en présence de charbon palladié conduit à la *C-benzyl-3 O-benzyl-4 ω-méthoxyphloracétophénone* (IV), $C_{23}H_{22}O_5$, F 203-205° λ_{max}^{EtOH} 290 mμ (log ε 4,10), inflexion à 328 mμ (log ε 3,30), $\nu_{C=O}$ 1635 cm^{-1}, tandis que l'hydrogénolyse totale dans les mêmes conditions donne la *C-benzyl-3 ω-méthoxyphloracétophénone* (V), obtenue sous forme hydratée $C_{16}H_{16}O_5$, H_2O, F 98° λ_{max}^{EtOH} 226 et 293 mμ (log ε 3,96 et 4,50), inflexion à 330 mμ (log ε 3,29), $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}.

A côté du dérivé de C-benzylation, nous n'avons obtenu avec le chlorure de benzyle seul, que 5 % de *di-O-benzyl-2.4 ω-méthoxyphloracétophénone* (VI), $C_{23}H_{22}O_5$, F 124°, λ_{max}^{EtOH} 290 mμ (log ε 4,35), inflexion à 328 mμ (log ε 3,64), $\nu_{C=O}$ 1625 cm^{-1}. En présence d'iodure de sodium, ce produit n'a pu être isolé, mais sa présence a été mise en évidence par chromatographie des liqueurs mères du dérivé C-benzylé.

Dans la méthylation de l'ω-méthoxyphloracétophénone par l'iodure de méthyle dans l'acétone en présence de K_2CO_3, Venkateswarlu [9] et Jain et Seshadri [10] avaient de même obtenu comme produit principal la triméthyl-3.4.6 ω-méthoxyphloracétophénone et comme sous-produit la diméthyl-2.4 ω-méthoxyphloracétophénone.

La comparaison des résultats de la benzylation de la phloracétophénone et de l'ω-méthoxyphloracétophénone fait ressortir l'importance du substituant ω-méthoxy sur l'orientation de l'alcoylation en fonction de l'halogénure utilisé. Il est à souligner que des résultats semblables ont été obtenus indépendamment par A. Grouiller [8] dans la benzylation de l'ω-benzoyloxyacétophénone.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 176.
(2) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1050.
(3) G. H. Coleman et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1196.
(4) H. Stetter et W. Dierichs, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 61.
(5) G. Brieger et W. M. Pelletier, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3555.
(6) W. J. Lenoble et J. E. Puerta, *Ibid.*, 1966, p. 1087.
(7) F. H. Bottom et F. J. Mc Quillin, *Ibid.*, 1967, p. 1975.
(8) Communication personnelle.
(9) *Current Sc.* (India), 23, 1954, p. 329.
(10) *J. Se. Ind. Res.* (India), 13 B, 1954, p. 539.

*(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse de l'acide formyl-2 furoïque-3 et préparation de l'amino-4 furo-[2.3-d] pyridazine.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marquet**, **Émile Bisagni** et Mme **Jeanine André-Louisfert**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

En appliquant la réaction de Feist et Benary au diéthoxy-4.4 oxo-3 butanoate d'éthyle, on forme le formyl-2 carbéthoxy-3 furanne. Cyclisé par l'hydrate d'hydrazine, cet aldéhyde-ester fournit l'oxo-4 dihydro-4.5 furo-[2.3-*d*] pyridazine qui permet d'accéder, par l'intermédiaire du dérivé chloré correspondant, à diverses amino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazines (1).

Dans une Note précédente (2), Robba, Zaluski et Roques ont décrit une synthèse de l'oxo-4 dihydro-4.5 furo-[2.3-*d*] pyridazine (I) en quatre stades à partir du dibromo-2.3 furanne par l'intermédiaire de l'acide formyl-2 furoïque-3 (II). Ce fait nous incite à publier sans plus attendre nos propres résultats relatifs à la série des furopyridazines.

En effet, cherchant à préparer de nouveaux analogues de bases puriques comme antagonistes potentiels de ces dernières, nous avons retrouvé, par une voie originale, certains des composés décrits par les auteurs précités et obtenu ensuite des amino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazines apparentées à l'adénine et encore inédites.

La réaction de Feist (3) et Benary (4) entre l'acétate d'α, β-dichloroéthyle (III) (5) et le diéthoxy-4.4 oxo-3 butanoate d'éthyle (IV) (6) en présence d'ammoniaque à 10 %, suivie de l'hydrolyse acide des acétals diéthyliques correspondants formés à titre transitoire, fournit directement le formyl-2 carbéthoxy-3 furanne (V), ($É_{13}$ 130-131°, aiguilles incolores, de l'éther de pétrole, F 46°) et le formyl-2 carbéthoxy-3 pyrrole (VI) (aiguilles incolores, du cyclohexane, F 117°,5) avec des rendements de 27 et 7 % respectivement.

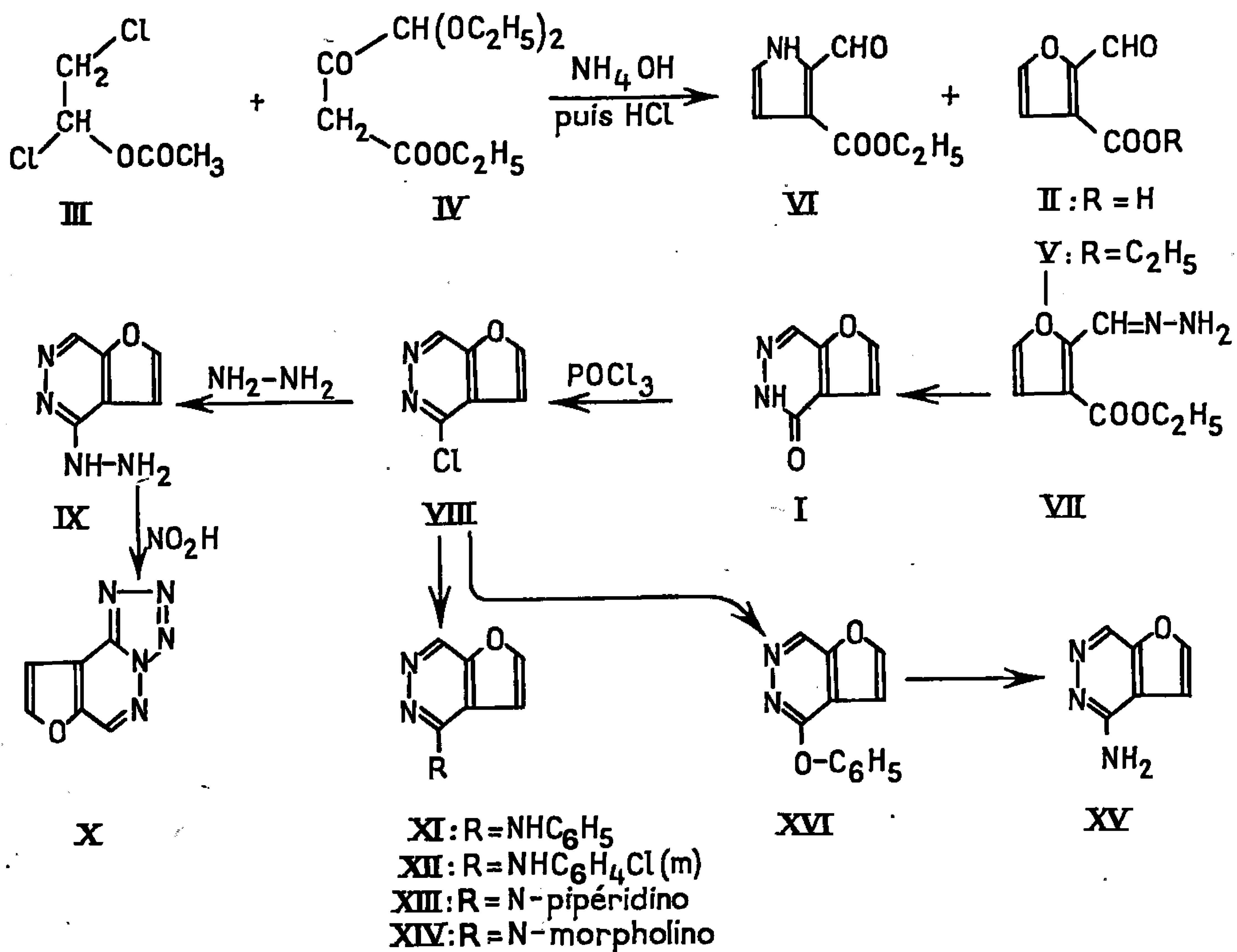
L'hydrolyse, en milieu sulfurique dilué, de l'aldéhyde ester (V) conduit bien à l'acide formyl-2 furoïque-3 (II), F 146-147°, identique à celui obtenu par Robba et coll. par une voie moins directe.

Le formyl-2 carbéthoxy-3 furanne (V) peut être transformé par l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol de deux manières distinctes : si l'on effectue la réaction rapidement, on obtient 51 % de l'hydrazone correspondante (VII) (aiguilles jaunes, de l'éthanol, F 151°); si l'on prolonge le temps de chauffage, on forme 90 % d'oxo-4 dihydro-4.5 furo-[2.3-*d*] pyridazine (I), F 208°, ce qui simplifie, en la réduisant à deux stades, la synthèse déjà rapportée (2).

En principe, en condensant les amines ou l'ammoniac avec la chloro-4 furo-[2.3-*d*) pyridazine (VIII) déjà préparée par Robba et coll. (2), il devait être aisé d'accéder à des amino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazines analogues de l'adénine.

En réalité, nous avons constaté que tous les agents nucléophiles ne sont pas capables de déplacer le chlore de cette chloro-4 furopyridazine (VIII).

Ainsi, l'hydrazine permet d'obtenir l'hydrazino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (IX) (paillettes jaunes, du chlorobenzène, F 193-195°) qu'on transforme au moyen de l'acide nitreux en tétrazolo-(1.5-*b*) furo-[3.2-*d*] pyridazine (X) (microcristaux marrons, du mélange benzène-éthanol, F 160-165°



avec décomposition) qui constitue le premier exemple d'un nouveau système polyhétérocyclique.

De même l'aniline, la *m*-chloroaniline, la pipéridine et la morpholine réagissent avec la chloro-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (VIII) dans l'éther monométhylique de l'éthylène-glycol, en présence de carbonate de sodium, pour fournir respectivement l'anilino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XI) (paillettes beiges, de l'éthanol, F 151°), la (chloro-3' anilino)-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XII) (microcristaux incolores, du chloroforme, F 209°), la N-pipéridino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XIII) (aiguilles crème, du cyclohexane, F 82°) et la N-morpholino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XIV) (paillettes jaunes, du cyclohexane, F 142-143°).

Au contraire, l'ammoniac ne substitue pas le chlore du composé (VIII), même à 110° sous pression, ces conditions ayant pourtant été utilisées

avec succès pour la préparation de l'amino-1 phtalazine à partir du dérivé chloré correspondant ([7]).

On parvient néanmoins à réaliser la synthèse de l'amino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XV) en utilisant une autre méthode connue pour la préparation des amino-1 phtalazines ([8]) bien que la technique classique pour l'obtention des dérivés phénoxylés intermédiaires par condensation des composés chlorés avec le phénol en présence de potasse ou de carbonate d'ammonium ne puisse pas être appliquée dans le cas présent.

En effet, on forme la phénoxy-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XVI) (aiguilles incolores, du cyclohexane, F 114°), uniquement en faisant réagir la furopyridazine (VIII) avec le phénoxyde de sodium anhydre dans le xylène au reflux pendant 2 h. Traité par l'acétate d'ammonium à 170-180°, ce nouveau composé (XVI) engendre bien l'amino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XV) (cristaux incolores, du chloroforme, F 185°). Toutefois, cette amine est plus soluble dans l'eau que dans les solvants organiques usuels. Pour l'isoler dans des conditions satisfaisantes, il est donc nécessaire de faire passer le mélange réactionnel sur résine échangeuse d'ions Dowex 1 × 2.

Les spectres dans l'infrarouge des composés qui précèdent (pastillés dans KBr) permettent d'établir un critère d'identification de ce type de structure. En effet, outre les bandes caractéristiques des fonctions présentes, les furo-[2.3-*d*] pyridazines décrites montrent toutes, entre 1700 et 700 cm^{-1}, des bandes fortes qui sont mesurées dans les intervalles suivants : 1600-1575, 1520-1515, 1455-1430, 1305-1290, 1150-1125, 1060-1040, 1025-1010, 925-915, 875-850, 805-790 et 780-755 cm^{-1}.

Les analyses élémentaires sont conformes aux produits décrits.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) La nomenclature employée est celle des *Chemical Abstracts*.

([2]) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 413.

([3]) F. Feist, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 1539.

([4]) E. Benary, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 493.

([5]) E. Bisagni, J. P. Marquet, J. André-Louisfert, A. Cheutin et F. Feinte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2796.

([6]) B. Johnson et L. Mikeska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 818.

([7]) H. J. Rodda, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3509.

([8]) C. M. Atkinson, C. W. Brown et J. C. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1081.

(*Laboratoire de Synthèse organique de l'Institut du Radium-Biologie,*
Bâtiment 110, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

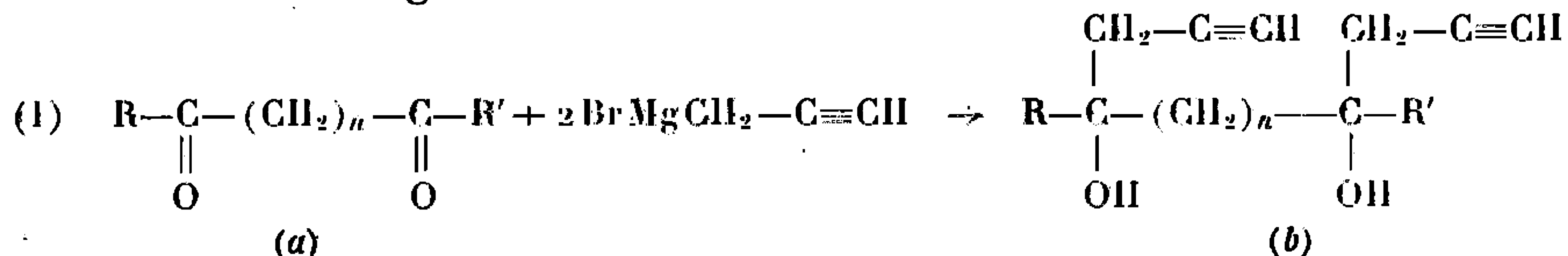
CHIMIE ORGANIQUE. — *Propargylation des dicétones.* Note (*) de MM. **Marcel Miocque** et **Jean-Pierre Duclos**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le bromure de propargylmagnésium réagit normalement avec les dicétones α, γ, δ pour conduire à des diols acétyléniques. L'acétylacétone réagit difficilement et conduit à un mélange de glycol et de cétol. Le glycol préparé à partir de l'acétonylacétone est facilement cyclisé pour conduire à des dérivés furanniques.

La présente Note a trait à l'action du bromure de propargylmagnésium sur les dicétones. Le travail que nous avons entrepris sur ce sujet était en cours de développement lorsque parut un Mémoire de P. Cadiot et coll. ([1]) faisant état d'intéressantes acquisitions, dont beaucoup d'ailleurs recoupaient parfaitement nos propres observations.

Nous rapportons donc ci-dessous une partie des résultats que nous avions déjà obtenus. Ils viennent confirmer, et le plus souvent compléter, les observations faites par divers auteurs sur des dérivés voisins.

Nous avons opposé le magnésien du bromure de propargyle préparé selon M. Gaudemar ([2]), au-dessous de 20°, à des dicétones α, β, γ et δ selon le schéma général



$$\text{(I)}\quad \underset{(a)}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'} + 2\,BrMgCH_2-C\equiv CH \rightarrow \underset{(b)}{R-\overset{\overset{CH_2-C\equiv CH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-(CH_2)_n-\overset{\overset{CH_2-C\equiv CH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-R'}$$

La condensation a été effectuée vers 0° évitant ainsi, dans la plupart des cas, l'allénisation.

Trois dicétones α ont été essayées :

Le benzile (I *a*; $n=0$; $R=R'=C_6H_5$) réagit régulièrement pour conduire au diol (I *b*; $n=0$; $R=R'=C_6H_5$). Le traitement du mélange réactionnel livre deux composés : l'un fort peu soluble dans le benzène (F 227°) obtenu avec un rendement de 28 % auquel on peut attribuer la configuration méso [([3]), ([4])], l'autre récupérable des eaux mères, recristallisable de l'isopropanol (F 120°, Rdt 41 %) et qui est sans doute le racémique. Ces résultats confirment ceux déjà publiés ([1]).

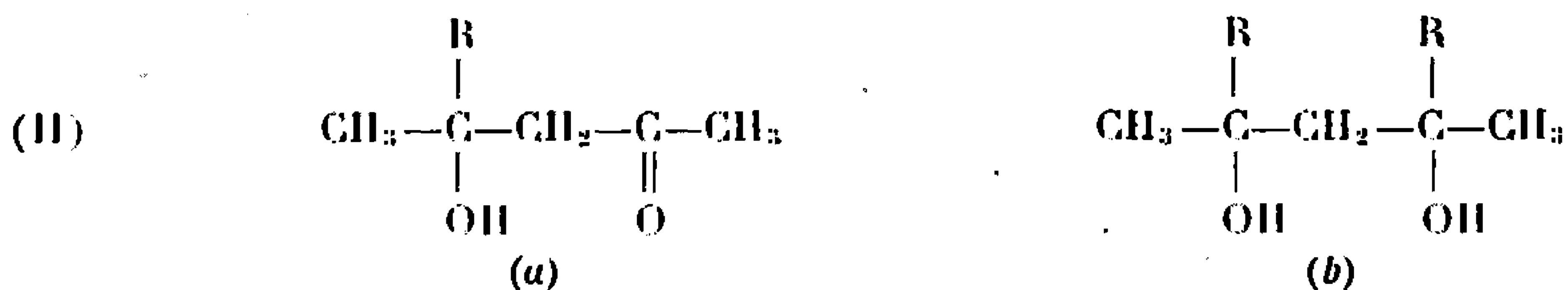
Le diacétyle (I *a*; $n=0$; $R=R'=CH_3$) conduit également à un diol (I *b*; $n=0$; $R=R'=CH_3$) avec un rendement de 62 %. Ce composé est une huile, $É_1$ 90-92°. Ni la distillation ni la chromatographie (couche mince ou phase vapeur) n'ont permis d'en séparer les stéréoisomères.

Enfin, *la phényl-*1 *propane dione-*1.2 (I *a*; $n=0$; $R=C_6H_5$; $R'=CH_3$) donne semblablement un glycol (I *b*; $n=0$; $R=C_6H_5$; $R'=CH_3$), $É_{0,2}$ 150-155° (Rdt 82 %). Les deux racémiques possibles n'ont pas pu être séparés; leurs solubilités sont peu différentes et les nombreux essais

de recristallisation ont livré des produits dont l'analyse élémentaire est théorique mais dont les points de fusion varient de 68 à 97°.

Comme exemple de *β-dicétone*, nous avons choisi la *pentane dione*-2.4 (I*a*; $n = 1$; $R = R' = CH_3$).

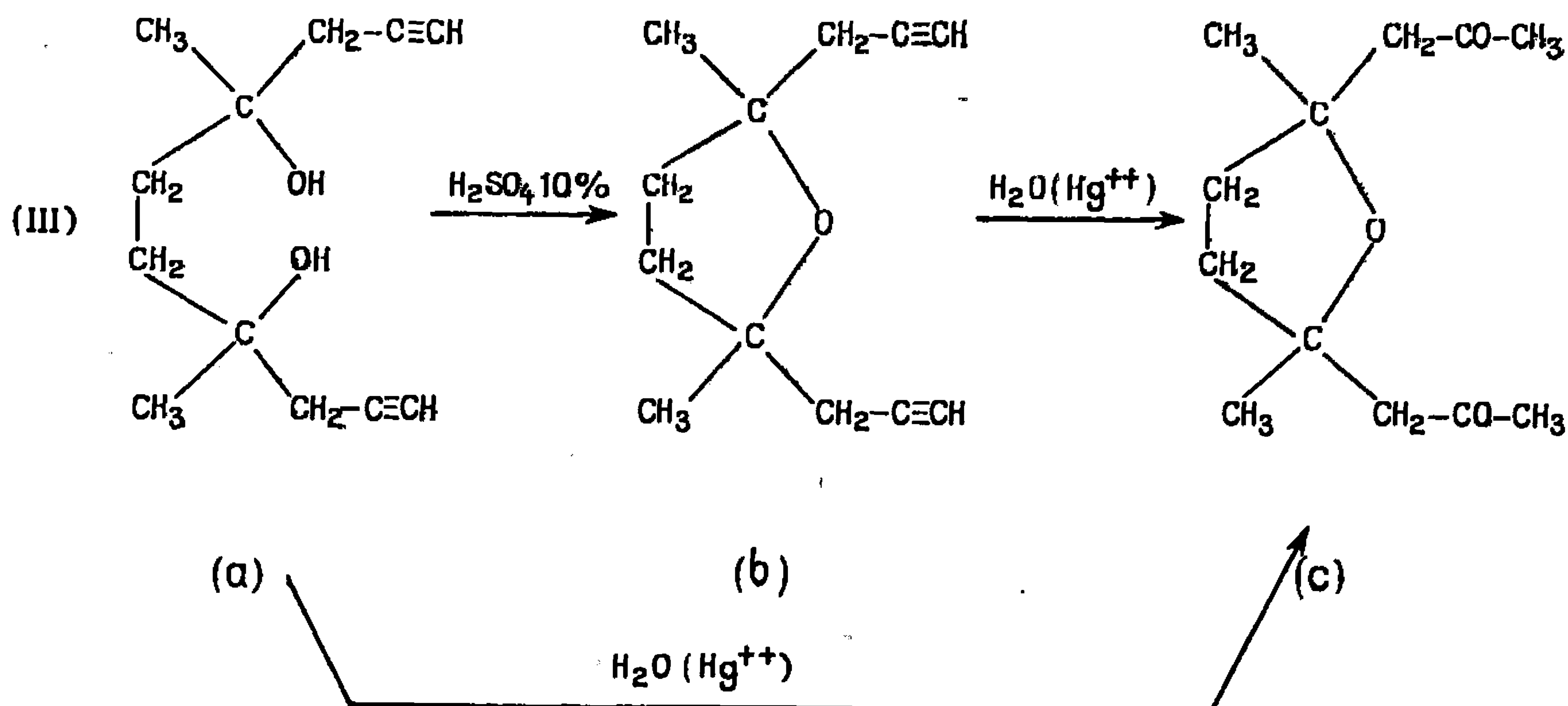
On sait que la réaction des dérivés métalliques avec ce composé est gênée par la forte énolisation d'un des carbonyles. Elle conduit souvent à un cétol (II*a*) et non au glycol (II*b*) [5] et se traduit parfois par un échec complet [6] :



Faisant réagir le bromure de propargylmagnésium sur la pentane dione, nous avons obtenu un mélange renfermant 42 % du cétol (II *a*; $R = CH_2 - C \equiv CH$), $É_{20}$ 98°, composé difficile à purifier, et 26 % d'un liquide visqueux, $É_{0,5}$ 103°, dont la formule correspond au glycol (II *b*; $R = CH_2 - C \equiv CH$), ce que confirment les spectres infrarouge et R. M. N.

Dans la série des *dicétones* γ, la réaction s'effectue régulièrement avec *l'hexane dione*-2.5 (I *a*; $n = 2$; $R = R' = CH_3$) conduisant au γ-glycol ($É_{0,10}$ 122-124°) avec un rendement de 83 % sans qu'il soit possible de mettre en évidence les stéréoisomères.

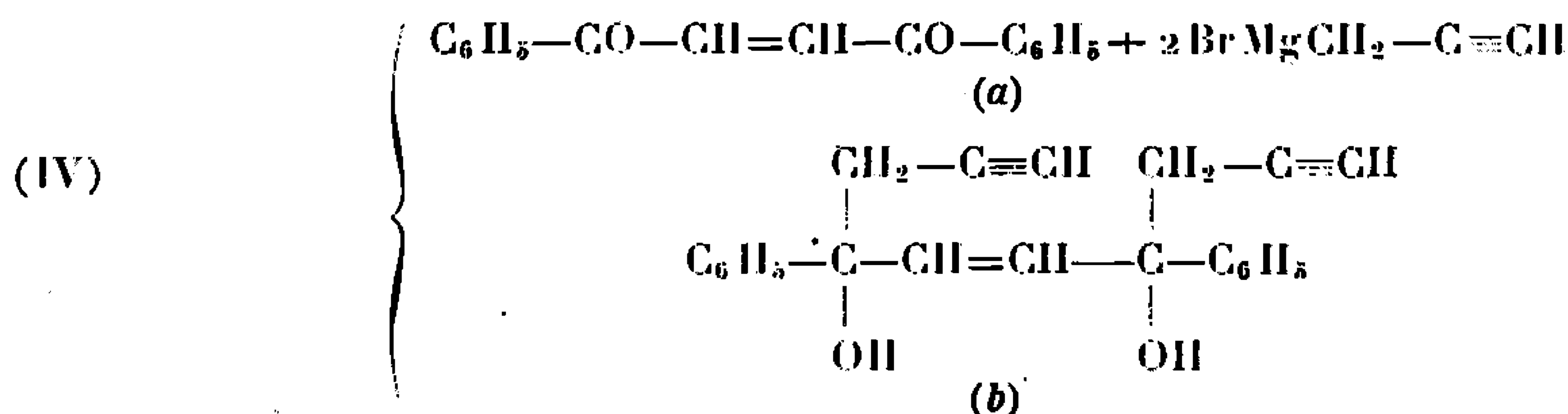
Ce composé peut être facilement cyclisé par H_2SO_4 10 % à reflux, ce qui conduit à un diméthyl-2.5 dipropargyl-2.5 tétrahydrofuranne (III *b*), $É_{12}$ 87°.



Par hydratation de (III *a*) ou de (III *b*) (réactif mercurique en milieu sulfurique), on obtient le diméthyl-2.5 diacétonyl-2.5 tétrahydrofuranne (III *c*) que la chromatographie en couche mince sur silice permet de fractionner en deux isomères *cis* et *trans*. Nous les avons séparés en petites quantités et constaté que leurs spectres de R. M. N. présentent une faible

différence, notamment en ce qui concerne le signal des deux méthyles α, α' situé à $1{,}24.10^{-6}$ pour l'un des isomères et $1{,}28.10^{-6}$ pour l'autre. Les dimensions comparables de ces deux pics dans le mélange initial semblent montrer que les deux isomères se trouvent en quantités à peu près équivalentes.

Nous avons également observé une réaction régulière avec le *trans-dibenzoyléthylène* (IV *a*) et obtenu uniquement le γ-glycol (IV *b*), F 122°, avec un rendement de 54 %.



Ce résultat diffère donc de l'addition 1.4 observée lors de l'action de C_6H_5MgBr sur cette dicétone ([7]). De plus, le fait qu'on obtienne un composé à point de fusion bien déterminé semble montrer que la réaction ne donne naissance qu'à un des stéréoisomères.

Enfin, la *phényl*-1 *hexane dione*-1.5 (I *a*; $n = 3$; $R = C_6H_5$; $R' = CH_3$) préparée selon ([8]) réagit régulièrement pour conduire au glycol ($\acute{E}_{0,2}$ 175°) avec un rendement de 78 %.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

([1]) J. C. Cognacq, R. Skowronski, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1967, p. 880.

([2]) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13, n° 1, 1956, p. 190.

([3]) W. A. Mosher et N. D. Heindel, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2154.

([4]) R. Skowronski, *Thèse Sciences*, Paris, 1962.

([5]) E. P. Kohler et J. L. E. Erickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2301.

([6]) R. B. Davis et P. Hurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3284.

([7]) R. E. Lutz et C. L. Dickerson, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2040.

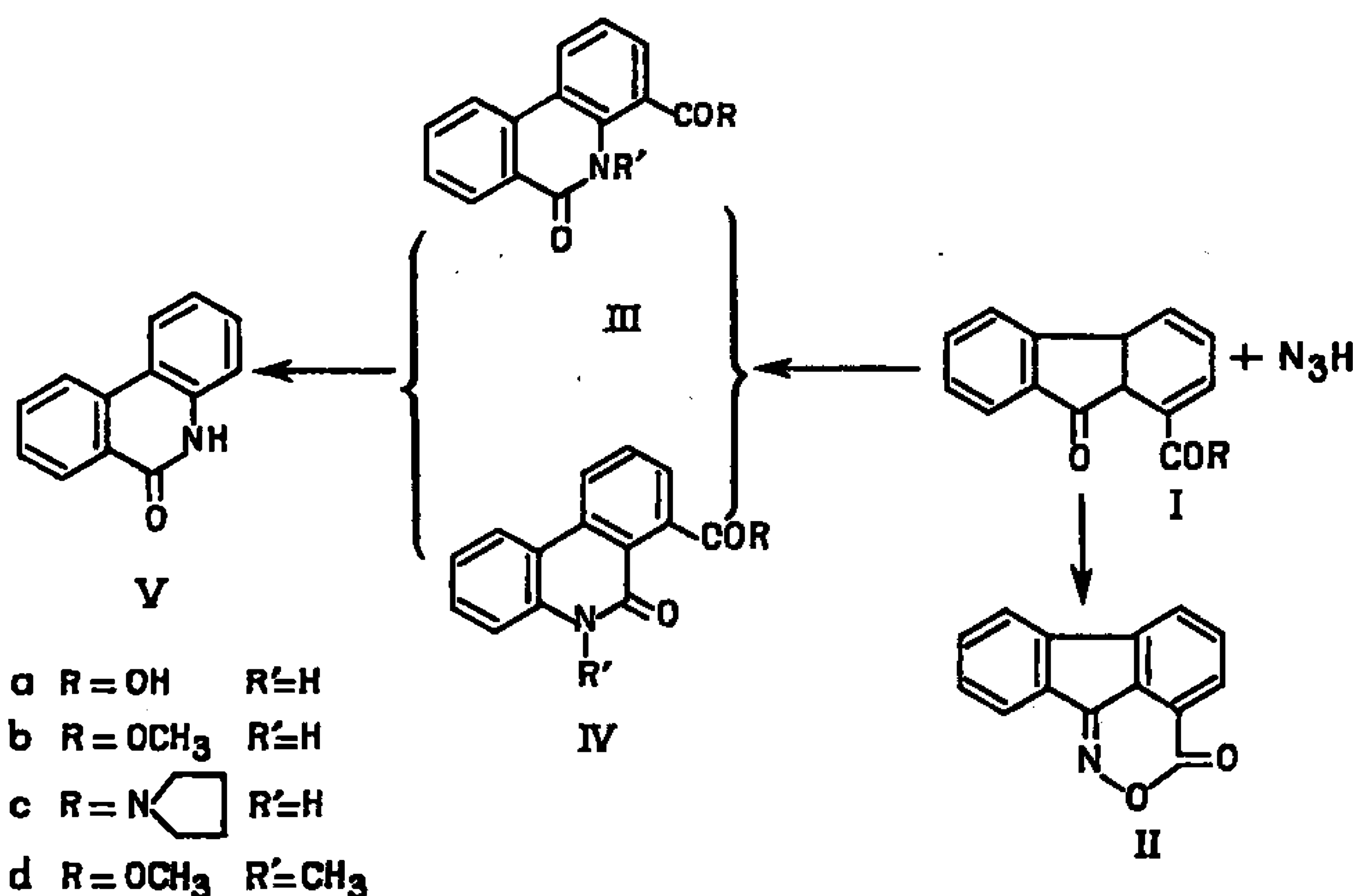
([8]) J. A. Gautier, M. Miocque et L. Mascrier-Demagny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1967, p. 1554.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide phénanthridone-6 carboxylique-4* (1). Note de MM. **Albert Resplandy** et **Pierre Le Roux**, présentée par M. Roger Heim.

La structure de l'acide phénanthridone-6 carboxylique-4 obtenu par une réaction de Schmidt sur l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 est déterminée d'après des données spectrales et par comparaison avec un isomère préparé par un procédé univoque.

Au cours de recherches sur les acides phénanthridone-6 carboxyliques nous avons envisagé l'action de l'acide azothydrique selon Schmidt sur l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 (I *a*). Or la présence d'une fonction acide en γ du carbonyle attaqué perturbe la réaction et conduit, ainsi que nous l'avons déjà indiqué (5), à un anhydride d'oxime (II).



Afin d'éviter la formation de l'orthoxazine (II) nous avons bloqué la fonction acide. L'estérification ne constitue pas un blocage suffisant et le traitement de l'ester méthylique (I *b*) aboutit encore à l'anhydride d'oxime. En revanche le blocage sous forme d'amide pyrrolidinique (I *c*) est très satisfaisant et, dans les conditions habituelles de la réaction de Schmidt (milieu chloroforme/acide sulfurique), permet d'obtenir un produit « F 177 » répondant à la formule $C_{18}H_{16}N_2O_2$.

Analyse : calculé %, C 79,95; H 5,52; N 9,58; trouvé %, C 74,16; H 5,45; N 9,69.

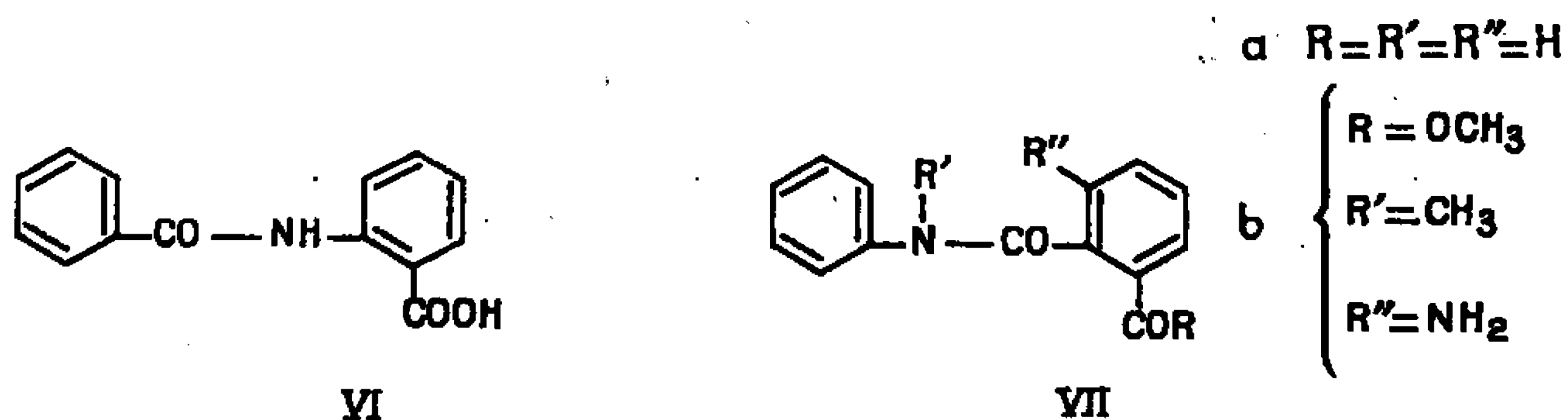
L'hydrolyse du produit « F 177 » donne un acide, F 298-300°, de composition $C_{14}H_9NO_3$.

Analyse : calculé %, C 70,29; H 3,79; N 5,86; trouvé %, C 70,11; H 3,83; N 5,77.

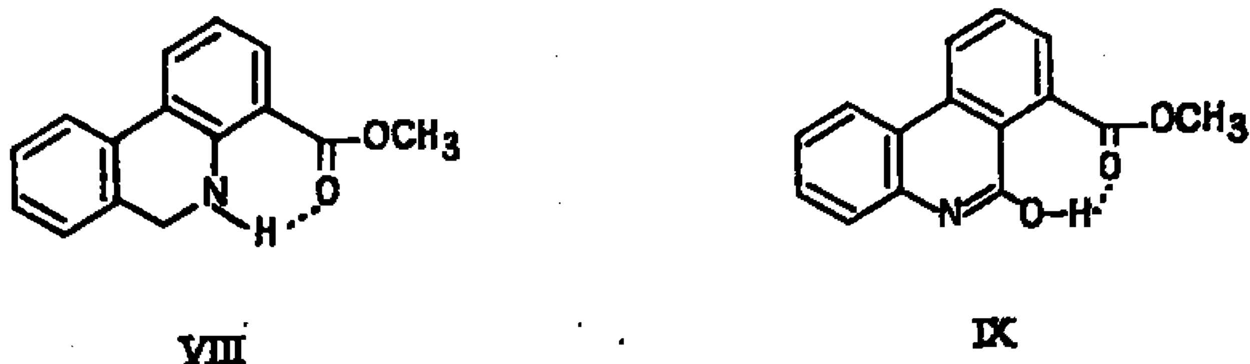
Étant donné que cet acide se décarboxyle en phénanthridone (V) on doit lui attribuer la structure (III *a*) ou (IV *a*), la réaction de Schmidt n'ayant pu conduire qu'aux composés (III *c*) ou (IV*c*).

Pour assigner la position du carboxyle dans la molécule de « F 298 » nous avons comparé ses propriétés à celles de molécules ayant une constitution analogue.

Si l'on se réfère à la bande située à 5,98 μ dans le spectre infrarouge du produit « F 298 » on constate qu'il lui correspond une bande à 5,99 μ dans le spectre de l'acide N-benzoyl-anthranilique (VI) et une bande à 5,85 μ dans le spectre de l'acide N-phényl-phtalamique (VII *a*) : la comparaison est en faveur de l'enchaînement Ar—CO—NH—C—C—COOH et nous incite à adopter la structure (III) :



Le spectre infrarouge de l'ester méthylique de « F 298 » ne présente aucune absorption entre 3,53 et 6,02 μ alors que normalement le carbonyle de l'ester aurait dû donner une bande vers 5,75 μ. Nous en déduisons que ce carbonyle est impliqué dans une chélation représentée par la formule (VIII), la présence du signal provoqué par l'hydrogène lié à l'azote dans le spectre R.M.N. faisant rejeter la formule (IX), déjà théoriquement peu probable.

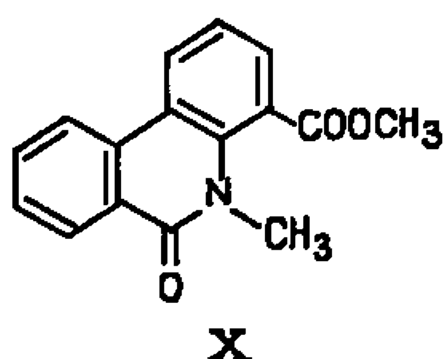


Nous avons méthylé « F 298 » pour confronter les propriétés du produit obtenu à celles de la N-méthyl carbométhoxy-7 phénanthridone-6 (IV *d*) préparé en effectuant une réaction de Pschorr (cyclisation par décomposition du dérivé diazo) sur l'amino-1 [N, N-(méthyl, phényl) carbamoyl]-2 carbométhoxy-3 benzène (VII *b*). La méthylation de « F 298 » dans l'hexamétapol selon la technique de Normand et Cuvigny nous a donné une substance cristalline, « F 92 », répondant à la formule $C_{16}H_{13}NO_3$.

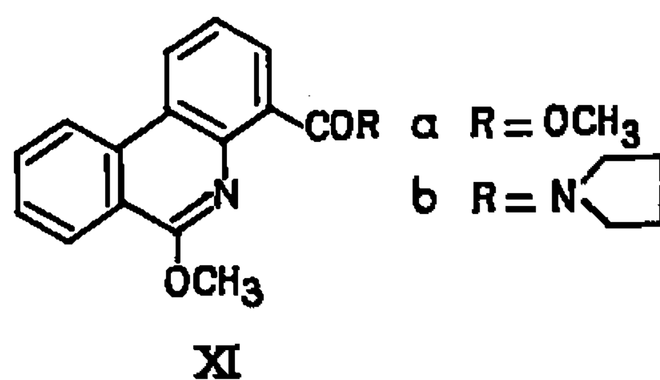
Analyse : calculé %, C 71,90; H 4,90; N 5,24; trouvé %, C 71,77; H 4,97; N 4,70.

Dans le spectre R.M.N. de « F 92 » apparaissent quatre singulets situés entre 3,58 et $4,20.10^{-6}$ et attribuables aux protons de groupements

—O—CH_3 ou —N—CH_3. Ces singulets peuvent être appariés en fonction de leur amplitude. D'autre part, le rapport de la somme des intégrations des quatre signaux à l'intégration globale des protons aromatiques de la substance est rigoureusement de 6/7 comme s'il s'était agi d'un ester méthylique N-méthylé pur. Ceci nous a amenés à considérer que nous étions en présence d'un mélange d'isomères de compensation tels que (X) et (XI), c'est-à-dire qu'il s'était partiellement formé un dérivé O-méthylé à la suite d'une tautomérisation de la fonction amide.



X



XI

Ce dernier point a été confirmé en hydrolysant « F 92 ». En effet, de l'hydrolysat nous avons pu séparer par fusion fractionnée, d'une part, de l'acide « F 298 », d'autre part, un acide F 195-197°, se transformant en N-méthyl phénanthridone par décarboxylation, et répondant à la formule $C_{15}H_{11}NO_3$.

Analyse : calculé %, C 71,14; H 4,37; N 5,33; trouvé %, C 71,19; H 4,39; N 5,52.

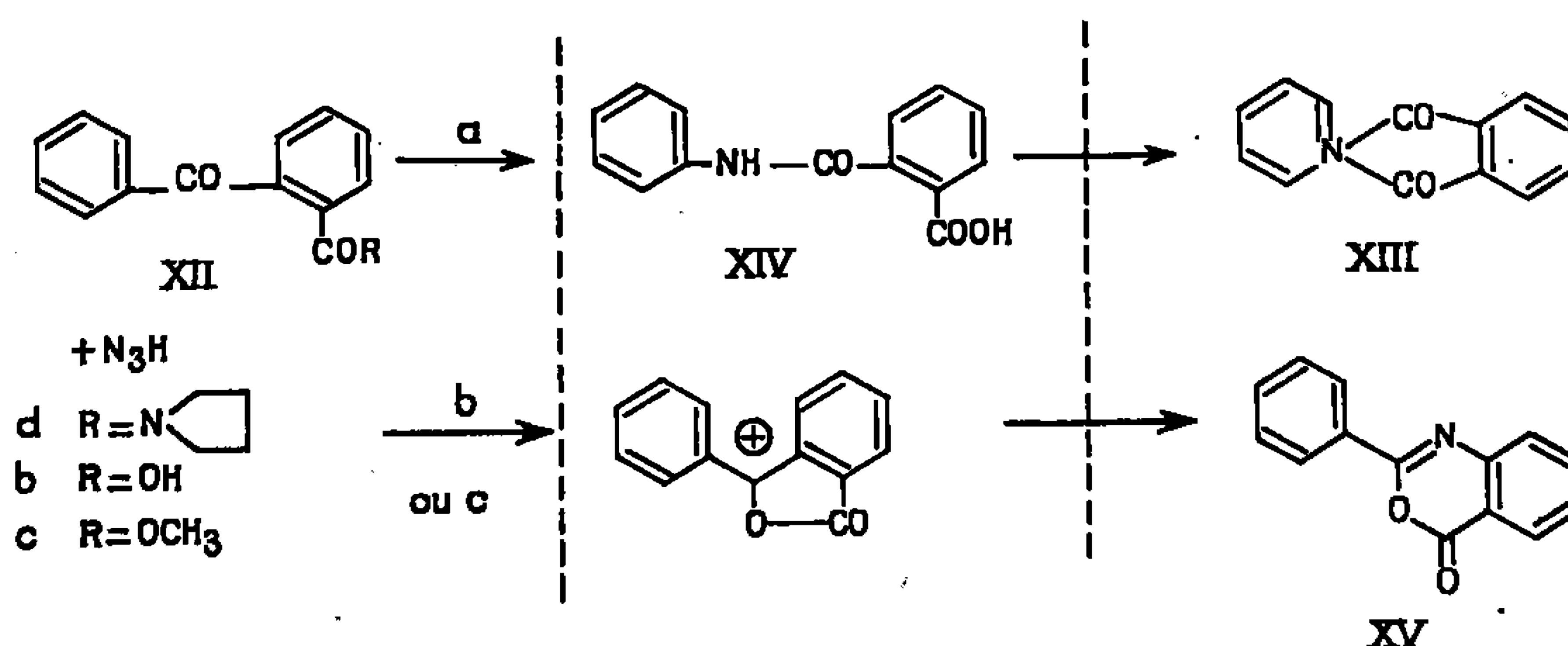
Les caractères analytiques de cet acide N-méthylé sont totalement différents de ceux de l'acide N-méthyl-phénanthridone-6 carboxylique-7 dont la décarboxylation conduit identiquement à la N-méthyl-phénanthridone et que nous avons obtenue par hydrolyse de l'ester (IV *d*), lui-même préparé par un procédé univoque indiqué plus haut. Comme dans la réaction de Schmidt l'azote ne peut être intégré qu'en deux positions correspondant aux acides (III *a*) et (IV *a*), « F 298 » ne peut être que celui dans lequel la fonction acide est en 4, soit (III *a*).

Il est intéressant de signaler que l'amide pyrrolidinique de « F 298 » (III *c*) se méthyle dans l'hexamétapol pour donner des aiguilles incolores, F 63°, répondant à la formule $C_{19}H_{18}N_2O_2$.

Analyse : calculé %, C 74,49; H 5,92; N 9,15; trouvé %, C 74,42; H 5,95; N 9,33.

Cependant, en milieu chlorhydrique, le produit méthylé (R. M. N. singulet à $4,2.10^{-6}$) s'hydrolyse intégralement en (III *a*), ce qui prouve que le méthyle n'était pas lié à l'azote, mais à l'oxygène de la forme tautomère (XI *b*). Cette forme tautomère semble ainsi exister en proportion variable en fonction du groupement lié au carbonyle extra cyclique : dans l'hydrolysat précité elle est d'approximativement 40 % et dans le spectre R. M. N. du produit méthylé brut le rapport des intégrations fournit une estimation de 38 % environ.

On notera enfin que la réaction de Schmidt conduite parallèlement sur l'amide pyrrolidinique de l'acide benzoyl-2benzoïque (XII *a*) donne de la N-phényl-phtalimide (XIII), ce qui suppose comme intermédiaire l'acide N-phényl-phtalamique (XV).



Ainsi dans cette molécule (XII) qui peut être considérée comme l'analogue structural à cycle potentiel de (I *a*) l'azote est intégré entre le carbonyle et le radical non substitué alors que c'est l'inverse dans le cas qui nous intéresse. Toutefois le blocage de la fonction acide par la pyrrolidine n'en demeure pas moins important ; il suffit de rappeler que le traitement de l'acide benzoyl-2 benzoïque (XII *b*) ou de son ester méthylique (XII *c*) par N_3H conduit à la méthoxazine (XV) et non à l'amide théoriquement attendu [(4), (5)].

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) Travail réalisé avec l'aide d'une subvention de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

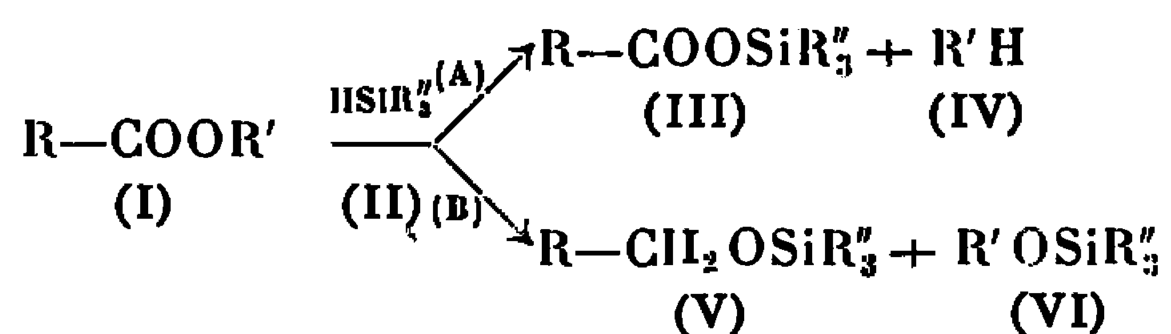
(2) C. L. Arcus et M. Coombs, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3698.
(3) C. L. Arcus et R. E. Marks, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1627.
(4) H. Normand et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.
(5) A. Resplandy, P. Leroux et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 293.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, associé au C. N. R. S., Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

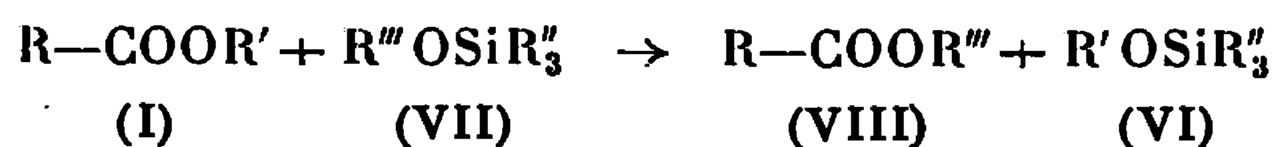
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de trialcoylhydrogénosilanes et d'alcoxysilanes sur des esters d'acides carboxyliques.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet** et **Marcel Paul**, présentée par M. Henri Normant.

Les trialcoylhydrogénosilanes conduisent avec les esters d'acides carboxyliques à des résultats qui dépendent de la nature du catalyseur, de l'ester et parfois des conditions. Les auteurs montrent également que les alcoxysilanes peuvent réagir avec les esters.

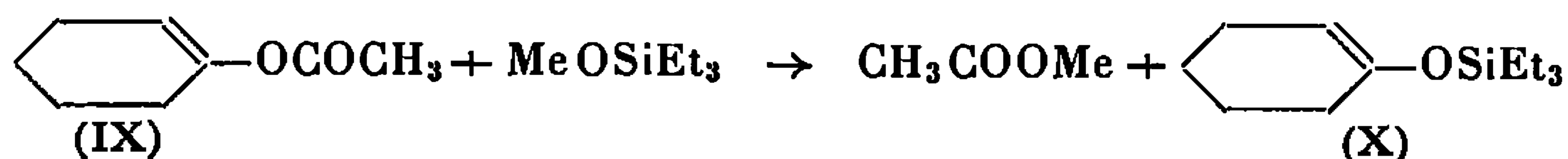
L'action des hydrogénosilanes sur les esters d'acides carboxyliques a fait l'objet de peu de travaux [(1), (2)]. Par catalyse avec $ZnCl_2$ ou avec des catalyseurs au nickel nous avons observé, en général, deux types de résultats que nous noterons (A) et (B) :



Catalyse par $ZnCl_2$. — Avec ce catalyseur les esters ont peu tendance à donner l'évolution (A); celle-ci est cependant prépondérante pour $PhCOOCH_2Ph$. Par contre, PhCOOMe réagit très peu suivant (A), et avec d'autres esters seuls les résultats du type (B) ont été notés. Ainsi, avec MeCOOEt, $HSiEt_3$ conduit à $EtOSiEt_3$, (V) et (VI) étant identiques, et avec EtCOOEt on obtient $PrOSiEt_3$ et $EtOSiEt_3$. Des réactions secondaires peuvent intervenir avec les alcoxysilanes formés suivant (B). Un premier type d'exemple est donné par la réaction de PhCOOMe avec $HSiR''_3$; on isole peu ou pas de dérivé (V), $PhCH_2OSiR''_3$, alors qu'on obtient des quantités importantes du dérivé (VI), $MeOSiR''_3$; ceci paraît dû à ce que $PhCH_2OSiEt_3$ donne lieu (3) à des polycondensations de Friedel et Crafts; effectivement on trouve bien le siloxane correspondant R''_6Si_2O et des résines; quant à l'eau engendrée par la formation de R''_6Si_2O elle paraît être à l'origine du dégagement d'hydrogène observé en provoquant l'hydrolyse des esters ou alcoxysilanes présents dans le milieu, suivie de l'action de $HSiR''_3$ sur les dérivés hydroxylés ainsi formés [(4), (5)]. Un second type de réaction secondaire fait intervenir l'ester initial et l'un des alcoxysilanes formés. Ainsi, MeCOOPh traité par $HSiEt_3$ donne bien le dérivé (VI), $PhOSiEt_3$ (Rdt 89 %) mais peu du composé (V), $EtOSiEt_3$ (7 %); par contre on isole, avec un rendement de 80 %, MeCOOEt attribuable à l'action de (V) sur (I); effectivement nous avons vérifié que $EtOSiEt_3$ réagit sur MeCOOPh en conduisant à MeCOOEt et à $PhOSiEt_3$. Ce type de réaction a été étendu à d'autres couples d'esters et d'alcoxysilanes :

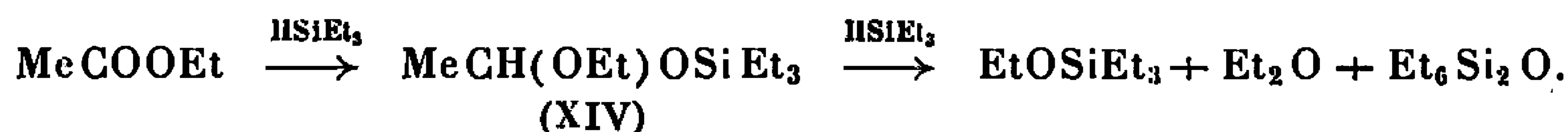


Dans ces essais les groupes R, R′, R″, R‴ ont été choisis de façon à éliminer (VIII), par distillation, dès sa formation. Cette réaction nous a permis de passer de l'ester d'énol (IX) à l'énoxysilane (X)



Catalyseurs au nickel. — Nous avons noté « catalyseur (*a*) » le catalyseur obtenu par action de $HSiR''_3$ sur $NiCl_2$ [6] et « catalyseur (*b*) » celui que donne le traitement de $NiCl_2$ par $HSiR''_3$ en présence de Et_2S [[6], [7]].

En présence du « catalyseur (*a*) », $HSiR''_3$ conduit avec des esters tels que PhCOOMe, ortho $Ph(COOEt)_2$, $PhCOOCH_2Ph$, à des rendements élevés en (III) et (IV) par réaction (A). Au contraire avec MeCOOEt il se forme d'abord, par réaction d'addition, l'acétal mixte MeCH $(OEt)OSiEt_3$ (XIV); celui-ci est ensuite scindé par $HSiEt_3$ en $EtOSiEt_3$ d'une part, et en EtOEt et Et_2Si_6O d'autre part; nous avons pu isoler le dérivé (XIV), établir sa structure par synthèse [8] et vérifier son comportement vis-à-vis de $HSiR''_3$.



La généralisation systématique à d'autres esters aliphatiques est gênée par une nette diminution de la réactivité.

En présence du « catalyseur (*b*) » en général s'installe seulement l'évolution (A). Les rendements en (III) et (IV) sont élevés sauf dans un cas comme celui de MeCOOEt où il y a compétition de réactions. Par ailleurs, suivant la structure du groupe R′ de l'ester RCOOR′, on peut trouver à côté de R′H (IV) un hydrocarbure éthylénique; ainsi PhCOOEt et *n*-PrCOO*n*-Bu conduisent respectivement à de l'éthane souillé d'un peu d'éthylène et à un mélange de butane et de butène; nous avons vérifié que l'ester est stable, en présence du catalyseur, dans les mêmes conditions thermiques.

Partie expérimentale. — Les réactions ont été effectuées, en général, au reflux. Nous donnerons le temps de chauffage, puis, dans l'ordre, pour les dérivés formés : Rdt ou masse, É, n_D^{20}, d_4^{20}.

Catalyse par $ZnCl_2$: 0,007 mole pour 0,1 mole du réactif en défaut.

A. *Esters et trialcoylhydrogénosilanes*. — Ester, 0,1 mole; $HSiR''_3$, 0,22 mole. — 1° $PhCOOCH_2Ph$ et $HSiEt_3$: 10 h; (III) 65 %; $É_1$ 102-103°; 1,4930; 0,999. — (IV) 59 %; $É_{760}$ 110°; 1,4954; 0,865. — (V)=(VI) non mis en évidence. — Et_6Si_2O 30 %. — H_2, 150 cm³. — Résines, 3,4 g. — 2° $PhCOOCH_2Ph$ et $HSiPr_3$: 6 h; (III) 70 %; $É_1$ 120°; 1,4894; 0,963. — (IV) 65 %; $É_{760}$ 110-111°; 1,4955; 0,864. — Pr_6Si_2O 26 %; $É_1$ 115°; 1,4415; 0,837. — H_2, 200 cm³. — Résines, 2,7 g. — 3° MeCOOEt et $HSiEt_3$: 22 h; (V)=(VI) 83 %; $É_{24}$ 59°; 1,4140; 0,815. — 4° EtCOOEt et $HSiEt_3$: 48 h; (V) 76,5 %; $É_{30}$ 81°; 1,4180; 0,816. — (VI) 73 %;

$É_{30}$ 64°; 1,4135; 0,816. — 5° PhCOOMe et $HSiEt_3$: 46 h; (III) 17 %; $É_{24}$ 158°; 1,4922; 0,990. — (IV) 160 cm^3. — H_2, 650 cm^3. — (V) décelé par chromatographie en phase vapeur. — (VI) 72 %; $É_{24}$ 47°; 1,4138; 0,8249. — Et_6Si_2O 60 %. — Résines, 6,3 g. — 6° PhCOOMe et $HSiPr_3$: 24 h; (III) 20 %; $É_{2,5}$ 130°; 1,4902; 0,964. — (IV) 165 cm^3. — H_2, 660 cm^3. — (V) non décelé par chromatographie en phase vapeur. — (VI) 80 %; $É_{24}$ 93°; 1,4273; 0,830. — Pr_6Si_2O, 72 %. — Résines, 7,2 g. — 7° MeCOOPh et $HSiEt_3$: 5 h; (V) 7 %. — (VI) 88,5 %; $É_{0,8}$ 82-83°; 1,4880; 0,930. — MeCOOEt, 80 %; $É_{760}$ 78-80°; 1,3710; 0,900.

B. *Esters et alcoxysilanes.* — Ester, 0,1 mole; $R'''OSiR''_3$, 0,2 mole. — 1° MeCOOPh et $EtOSiEt_3$: 22 h; (VI) 82,5 %; $É_{24}$ 133°; 1,4878; 0,930. — (VIII) 70 %; $É_{700}$ 78-80°; 1,3740. — 2° MeCOOnBu et $MeOSiEt_3$ 24 h; (VI) 76 %; $É_{25}$ 95°; 1,4230; 0,830. — (VIII) 80 %; $É_{760}$ 57-58°; 1,3610. — Acétate de cyclohexène-1 yle et $MeOSiEt_3$: sous argon 24 h; (VI) 55 %; $É_{0,5}$ 80°; 1,4619; 0,898. — (VIII) 80 %; $É_{760}$ 58-60°; 1,3620.

Catalyseurs au nickel : 0,11 mole de $HSiEt_3$ pour 0,1 mole d'ester de monoacide ou d'acétal mixte.

A. « *Catalyseur* (*a*) ». — 1 g de $NiCl_2$ traité par 8 g de $HSiEt_3$ durant 3 h. 1° PhCOOMe et $HSiEt_3$: 24 h; (III) 81 %; $É_{24}$ 153°; 1,4920; 0,998. — (IV) 2 300 cm^3. — 2° $PhCOOCH_2Ph$ et $HSiEt_3$: 60 h; (III) 70 %; $É_{24}$ 154°; 1,4940; 0,999. — (IV) 70 %. — 3° o.$Ph(COOEt)_2$ et $HSiEt_3$: 4 h; (III) 62 %; $É_1$ 175°; 1,4914; 1,016. — (IV) 2 800 cm^3. — 4° MeCOOEt et $HSiEt_3$: 14 h; (XIV) 30 %; $É_{24}$ 95°; 1,4213; 0,868. — $EtOSiEt_3$ 40 %. — Et_6Si_2O 25 %. — EtOEt, traces. — 5° MeCH (OEt) $OSiEt_3$ et $HSiEt_3$: 24 h; $EtOSiEt_3$, 70 %; EtOEt décelé par chromatographie en phase vapeur. — Et_6Si_2O 30 %.

B. « *Catalyseur* (*b*) ». — 1 g de $NiCl_2$ traité pendant 18 h par 8 g de $HSiEt_3$ en présence de 0,2 g de Et_2S. — 1° PhCOOMe et $HSiEt_3$: 42 h; (III) 90 %; $É_{24}$ 154°; 1,4922; 0,999. — (IV) 2100 cm^3. — 2° PhCOOEt et $HSiEt_3$: 3 h 30 mn; (III) 85 %; $É_{25}$ 158°; 1,4930; 0,999. — (IV) (C_2H_6), 1650 cm^3. — C_2H_4, 190 cm^3. — H_2, 190 cm^3. — 3° *n*PrCOO*n*Bu et $HSiEt_3$: 24 h; (III) 85 %; $É_{24}$ 103-104°; 1,4254; 0,887. — (IV) 840 cm^3. — Butène, 980 cm^3. — H_2, 980 cm^3.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brevet britannique n° 805.529, 1958; Brevet français n° 1.155.997, 1958.

(2) É. Frainnet, R. Calas et A. Berthault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 613; É. Frainnet et M. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1258 et 1966, p. 1172 et 2138; 86e *Congrès de l'A. F. A. S.*, Bordeaux, 7-13 juillet 1967 (sous presse).

(3) É. Frainnet et É. Brousse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 449; É. Brousse, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Bordeaux, 1964.

(4) Vl. Bazant, *Organosilicon Compounds*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965, p. 128.

(5) B. N. Dolgov, N. P. Kharitonov, M. E. Glouchkova et Yu. P. Khudobin, *Zh. Obsch. Khim.*, 28, 1958, p. 2710.

([6]) É. FRAINNET, R. CALAS, J. DUNOGUÈS et W. BOLCHER, Brevet français n° 960.071, 13 janvier 1964.

([7]) É. FRAINNET, R. CALAS, V. MARTEL-SIEGFRIED, F. MOULINES et É. BROUSSE, 3e *Symposium international de Chimie organométallique*, Munich, 28 août-1er septembre 1967, p. 360; V. MARTEL-SIEGFRIED, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Bordeaux, 1967.

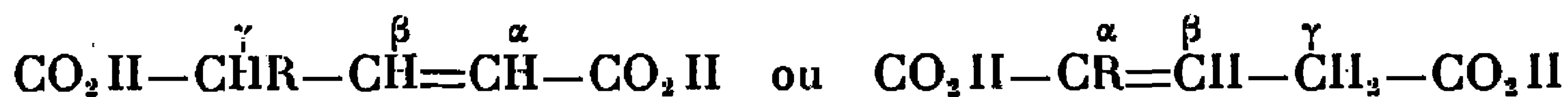
([8]) M. F. SHOSTAKOVSKII, K. A. ANDRIANOV, I. A. SHIKHIEV et D. A. KOCHIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 93, 1953, p. 681-683.

(*Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides et d'esters α-halogénoglutaconiques.* Note (*) de MM. **Maurice Le Corre** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse à partir des trihalogénoacroléines après substitution d'un ou des deux halogènes en β par des radicaux phénoxy. La réaction de Wittig sur les esters β-aldéhydiques du type ArOCO—CHX—CHO s'accompagne d'une transposition.

De nombreux travaux ont déjà mis en évidence la complexité de l'étude des dérivés de l'acide glutaconique. A l'isomérie géométrique classique peut en effet se superposer une prototropie et, *a priori*, la préparation d'un dérivé monosubstitué autre qu'un dérivé β peut mener à l'un des deux tautomères



$$\overset{\gamma}{\mathrm{CO_2H-CHR}}-\overset{\beta}{\mathrm{CH}}=\overset{\alpha}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CO_2H} \quad \text{ou} \quad \mathrm{CO_2H}-\overset{\alpha}{\mathrm{CR}}=\overset{\beta}{\mathrm{CH}}-\overset{\gamma}{\mathrm{CH_2}}-\mathrm{CO_2H}$$

pouvant exister chacun sous deux formes *cis* et *trans* (1) : il n'a été ainsi décrit à notre connaissance aucun dérivé α ou γ halogéné de constitution certaine.

Poursuivant nos recherches sur les phénoxyhalogénoacroléines (2), nous avons pu mettre au point deux modes pratiques de préparation des acides et esters glutaconiques α-chlorés et α-bromés dont la constitution a été établie par la R. M. N.

Nous avions montré que l'action à température ordinaire, d'une quantité équimoléculaire de phénate de sodium en solution aqueuse sur une trihalogénoacroléine, conduisait avec de très bons rendements aux monophénoxyacroléines (I) (X = Cl ou Br) facilement transformées par simple dissolution dans HCO_2H en esters β-aldéhydiques (II). En agitant une solution éthérée de trihalogénoacroléine avec un excès d'une solution de phénate de sodium, nous avons pu substituer les deux halogènes en β et préparer avec des rendements supérieurs à 90 % les diphénoxyacroléines (IV). Ces aldéhydes à fonction acétal de cétène sont des composés assez stables lorsqu'on les préserve de l'humidité mais ils se décomposent facilement en phénol et esters β-aldéhydiques au bout de quelques heures à l'air libre et instantanément lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à leur solution dans la dioxanne.

Notre méthode de préparation des acides α-halogénoglutaconiques consiste essentiellement à faire agir en solution benzénique le carbéthoxyméthylènephosphorane $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$ sur la diphénoxyacroléine (IV) ou sur l'ester aldéhydique (II) : dans les deux cas la réaction est très rapide et conduit aux esters éthyléniques avec des rendements élevés après un temps de réaction de 30 mn.

La diphénoxyacroléine mène à l'ester normalement attendu (V) : les deux protons éthyléniques forment bien un système AB; dans le cas

de X = Cl, $\delta_A = 7{,}37 \cdot 10^{-6}$, $\delta_B = 5{,}91 \cdot 10^{-6}$, $J_{AB} = 14$ Hz (le spectre infrarouge confirme la configuration *trans* : bande forte CH=CH à 10,3 μ).

Par contre, les spectres de R. M. N. montrent que la réaction de Wittig s'accompagne dans le cas de l'ester aldéhydique d'une transposition conduisant à l'ester (III) qui ne comporte qu'un seul proton éthylénique formant avec les deux protons voisins un système AX_2 : $\delta_A = 7{,}05 \cdot 10^{-6}$, $\delta_X = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$, $J_{AX} = 6$ Hz.

$CCl_2=CX-CHO$

Ar-ONa, 85-88 % → (I) $Ar-O-CCl=CX-CHO$

2 ArONa, 93-95 % → (IV) $(ArO)_2C=CX-CHO$

(I) → HCO_2H, 95-99 % → (II) $Ar-O-CO-CHX-CHO$

(IV) → (II)

(IV) → 76 à 86 % → (V) $(ArO)_2C=CX-CH=CH-CO_2Et$

(II) → 70 % → $[Ar-O-CO-CHX-CH=CH-CO_2Et]$ → (III) $Ar-O-CO-CX=CH-CH_2-CO_2Et$

(V) → $[CO_2H-CHX-CH=CH-CO_2H]$

(III) → 59 % → (VI) $CO_2H-CX=CH-CH_2-CO_2H$

$[CO_2H-CHX-CH=CH-CO_2H]$ → 50 à 74 % → (VI)

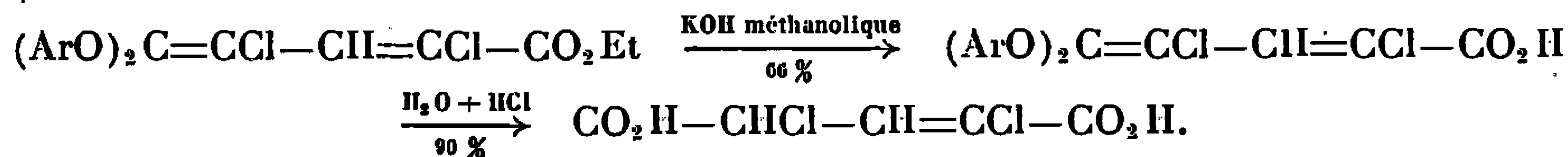
(VI) → (VII) $CO_2H-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$

Les esters (III) et (V) conduisent cependant par hydrolyse aux mêmes acides α-halogénoglutaconiques (VI) (X = Cl ou Br) après quelques heures d'ébullition de leur suspension dans une solution d'hydracide au demi (respectivement HCl et HBr pour les esters chlorés et bromés) : l'ester (V) subit en effet à son tour une transposition au cours de cette hydrolyse, le spectre de R. M. N. des acides obtenus comportant comme l'ester (III) un doublet et un triplet ($\delta_X = 3{,}51 \cdot 10^{-6}$, $\delta_A = 7{,}41 \cdot 10^{-6}$, $J_{AX} = 6{,}8$ Hz dans le cas de l'acide chloré).

La mobilité du chlore vinylique de ces acides est remarquable : ils sont en effet très facilement hydrolysés, après quelques heures d'ébullition avec une solution de bicarbonate de sodium, en acide α-cétoglutarique, isolé avec un rendement de 71 % à l'état de phénylhydrazone dans le

cas de X = Cl (à l'état libre, il a pu être également isolé avec les mêmes rendements de 42 % dans le cas de X = Cl et X = Br).

Il est également possible de préparer, à partir de la diphénoxyacroléine (IV), l'acide α, γ-dichloroglutaconique en utilisant le phosphorane $(C_6H_5)_3P{=}CCl{-}CO_2Et$. Il est nécessaire dans ce cas pour obtenir un acide pur, de remplacer l'hydrolyse directe de l'ester (obtenu après recristallisation avec un rendement de 51 %) par une saponification suivie d'une hydrolyse en milieu acide :



$$(ArO)_2C{=}CCl{-}CH{=}CCl{-}CO_2Et \xrightarrow[66\ \%]{\text{KOH méthanolique}} (ArO)_2C{=}CCl{-}CH{=}CCl{-}CO_2H$$
$$\xrightarrow[90\ \%]{H_2O + HCl} CO_2H{-}CHCl{-}CH{=}CCl{-}CO_2H.$$

Il n'y a pour cet acide aucun problème de structure, les deux tautomères étant identiques. Son spectre de R. M. N. présente bien un couplage du type AB : $\delta_A = 7{,}25.10^{-6}$, $\delta_B = 5{,}31.10^{-6}$, $J_{AB} = 9{,}5$ Hz.

Notons pour terminer que le point de fusion (156-157°) de l'acide α-chloroglutaconique est pratiquement identique à celui d'un supposé acide γ-chloroglutaconique (F 155°) obtenu par Urushibara [3] par hydrolyse *chlorhydrique* du supposé tétraester $(CO_2Et)_2C{=}CH{-}CBr(CO_2Et)_2$ résultant de la débromhydratation de $(CO_2Et)_2CH{-}CHBr{-}CBr(CO_2Et)_2$ (l'hydrolyse sulfurique ne mène pas d'après cet auteur à un acide bromoglutaconique mais à des produits non halogénés).

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

1° Diphénoxy-3.3 halogéno-2 acroléines (IV) $C_{15}H_{11}O_3X$:
- X = Cl : F (hexane) 74-75°; dinitro-2.4 phénylhydrazone F (acide acétique) 200-201°;
- X = Br : F (hexane) 76-77°; dinitro-2.4 phénylhydrazone F (acide acétique) 217° déc.

2° Diphénoxy - 5.5 halogéno - 4 pentadiène - 2.4 oate d'éthyle (V) $C_{19}H_{17}O_4X$:
- X = Cl : F (éthanol) 37-38°;
- X = Br : F (éthanol) 36-37°.

3° Acides α-halogénoglutaconiques (VI) $C_5H_5O_4X$:
- X = Cl : F (acétone, benzène) 156-157°;
- X = Br (acétone, benzène) 158° déc.

Leur estérification par l'éthanol en présence d'acide sulfurique, mène sans transposition aux esters correspondants (Rdt de 55 à 60 %).

4° Esters α-halogénoglutaconiques $CO_2R{-}CH_2{-}CH{=}CX{-}CO_2R'$:

R.	R'.	X.		É (°C/mm Hg).	d_4^t.	n_D^t.
C_2H_5	C_2H_5	Cl	$C_9H_{13}O_4Cl$	139,5-140/10	1,161/25,5	1,4601/25,5
C_2H_5	C_2H_5	Br	$C_9H_{13}O_4Br$	149-149,5/10	1,366/20	1,4800/20
C_2H_5	C_6H_5	Cl	$C_{13}H_{13}O_4Cl$	155-156/1	1,224/21	1,5230/21

5° Acide α, γ-dichloroglutaconique $C_5H_4O_4Cl_2$, F (benzène) 118-119°.

6° Acide diphénoxy-5.5 dichloro-2.4 pentadiène-2.4 oïque $C_{17}H_{12}O_4Cl_2$, F (heptane) 143-145°, ester éthylique F (alcool) 59-60° et 69-69°5.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) Signalons que dans les Mémoires anciens, certains auteurs utilisent la notation inverse et attribuent la position α au carbone sp^3.

(2) M. Le Corre et E. Levas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1622; 258, 1964, p. 1833 et 260, 1965, p. 3414.

(3) Y. Urushibara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 3, 1928, p. 200.

(*Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des benzyl-3 phényl-4 méthyl (ou éthyl)-4 pyrrolidinediones-2.5 diastéréoisomères et détermination de leurs structures par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Georges Morel** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

Les benzyl-3 phényl-4 méthyl (ou éthyl)-4 pyrrolidinediones-2.5 diastéréoisomères pures ont été préparées par hydrolyse et cyclisation stéréospécifiques, en milieu acide, des dinitriles succiniques correspondants. L'étude de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire, après deutériation, nous a permis de déterminer la structure de chacun des isomères.

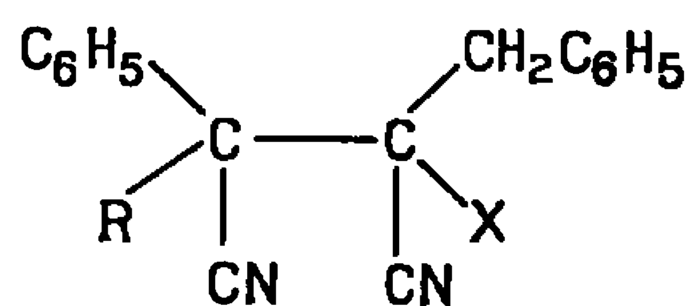
La décarboxylation des acides α, β-dicyanopropanoïques à deux carbones asymétriques (I) conduit à un mélange des deux dinitriles succiniques diastéréoisomères (II) [1] (tableau I). Dans le but de déterminer leurs structures, nous avons envisagé leur cyclisation stéréospécifique en imides et l'étude de ces derniers par R. M. N. Une telle cyclisation doit s'effectuer obligatoirement en milieu acide, afin d'éviter toute isomérisation des dinitriles et des produits formés. Nous avons en effet, par ailleurs, mis en évidence une isomérisation des dinitriles dans certains solvants, l'isomérisation étant catalysée par les bases.

Tableau I.

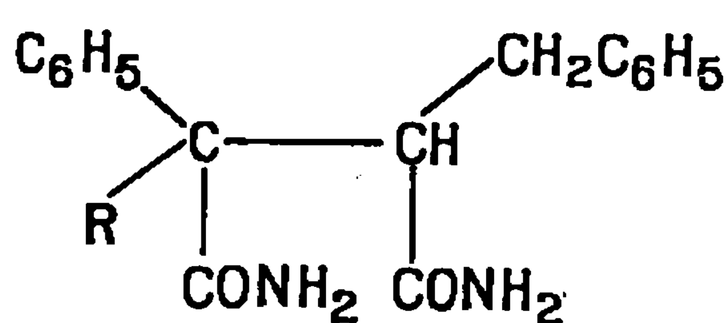
	Dinitriles (II).	F (°C).	*Diamides* (III).	F (°C).	*Imides* (IV).	F (°C).
$R = CH_3$.	(II *a*)......	138	(III *a*)......	206-208	(IV *a*)......	126-127
	(II *b*)......	102	(III *b*)......	226-228	(IV *b*)......	136-137
$R = C_2H_5$.	(II' *a*).....	143	(III' *a*).....	222-230	(IV' *a*).....	126-127
	(II' *b*).....	106	(III' *b*).....	Non isolé	(IV' *b*).....	149-150

L'hydrolyse des dinitriles à température ambiante par l'acide sulfurique concentré (95 %) conduit essentiellement aux diamides (III), Rdt 80 % et, dans une très faible proportion, aux imides (IV). Les diamides (III) peuvent être cyclisés par l'acide acétique concentré à chaud. Les rendements en imides (IV) sont ainsi légèrement améliorés mais ils restent encore faibles (10 à 15 %).

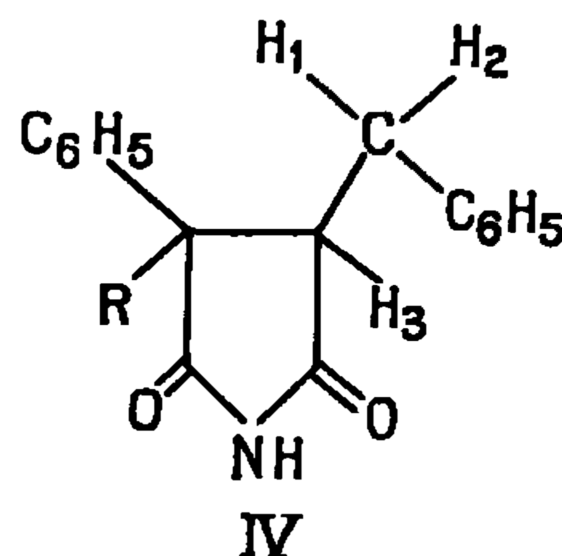
Chaque dinitrile conduit à un imide unique et nous récupérons aussi une fraction importante du dinitrile de départ, non isomérisé, ce qui est en accord avec la stéréospécificité de l'hydrolyse dans les conditions employées.



(I, $X = CO_2H$; II, $X = H$).



III



IV

TABLEAU II.

	Imides, R = CH_3...	$CDCl_3$. (IV *a*).	(IV *b*).	CD_3COOD. (IV *a*).	(IV *b*).	C_6H_6. (IV *a*).	(IV *b*).
$\delta(10^{-6})$.	CH_3......	1,67	1,51	1,64	1,50	1,28	1,20
	H_1.......	3,48 (*)	3,21 (*)	3,35	3,11	3,21	3,16
	H_2.......	2,89	2,32	2,89	2,30	2,49	2,18
	H_3.......	3,48 (*)	3,21 (*)	3,61	3,37	3,23	2,79

Les valeurs moyennes des constantes de couplage sont $J_{12} = 15$ Hz, valeur qui est bien en accord avec une constante de couplage entre protons géminés, $J_{13} = 5$ Hz et $J_{23} = 10$ Hz.

(*) Valeur approximative (centre d'un multiplet) : le spectre de l'imide deutérié n'a pas été enregistré dans $CDCl_3$, par suite de la faible solubilité dans ce solvant.

	Imides, R = C_2H_5...	$CDCl_3$. (IV' *a*).	(IV' *b*).	CD_3COOD. (IV' *a*).	(IV' *b*).
$\delta(10^{-6})$.	CH_3 (*).........	0,99	0,95	0,97	0,94
	H_1.............	3,34 (**)	3,07	3,32	3,04
	H_2.............	2,89 (**)	2,28	2,91	2,30
	H_3.............	3,48 (**)	3,37	3,41 (***)	3,47

Les valeurs moyennes des constantes de couplage sont $J_{12} = 15$ Hz, $J_{13} = 10$ Hz et $J_{23} = 5$ Hz.

(*) Centre du triplet, J = 7 Hz.

(**) Ces valeurs ont été vérifiées par une irradiation à la fréquence du proton H_2, réduisant le système à un quadruplet, permettant ainsi de retrouver les déplacements δ_1 et δ_3 et le couplage J_{13}.

(***) Valeur approximative (centre d'un multiplet).

Les spectres de R. M. N. des imides (IV) ont été enregistrés avec un spectrographe « Jeolco 4 H 100 ». Ils montrent que ces composés sont bien des diastéréoisomères purs et permettent de leur attribuer une structure. Trois solvants ont été utilisés ($CDCl_3$, CD_3COOD et C_6H_6), les déplacements chimiques étant mesurés par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne ($\delta = 0$). Ces spectres sont complexes. En effet, la non-équivalence des deux protons H_1 et H_2 fait apparaître le couplage entre ces deux protons géminés, J_{12} et deux couplages vicinaux, J_{13} et J_{23}. Les trois protons apparaissent en structure fine sous forme d'un multiplet comportant 12 raies au plus, suivant le solvant employé (système ABX) auxquelles s'ajoutent, dans le cas des imides (IV' *a*) et (IV' *b*), le multiplet complexe des deux protons non équivalents du méthylène du radical éthyle (système ABX_3). Dans ces deux derniers cas, une irradiation à la fréquence des protons du groupement méthyle réduit le système ABX_3 en un quadruplet, permettant ainsi d'identifier avec certitude le reste du spectre.

Cependant, il demeure difficile d'attribuer un déplacement chimique déterminé aux trois protons H_1, H_2 et H_3. Aussi avons-nous effectué la deutériation des imides. Celle-ci s'effectue à chaud, en présence de soude deutériée. Elle porte sur les deux atomes d'hydrogène mobiles : celui qui est fixé sur l'azote et celui qui est placé en α du carbonyle, et conduit

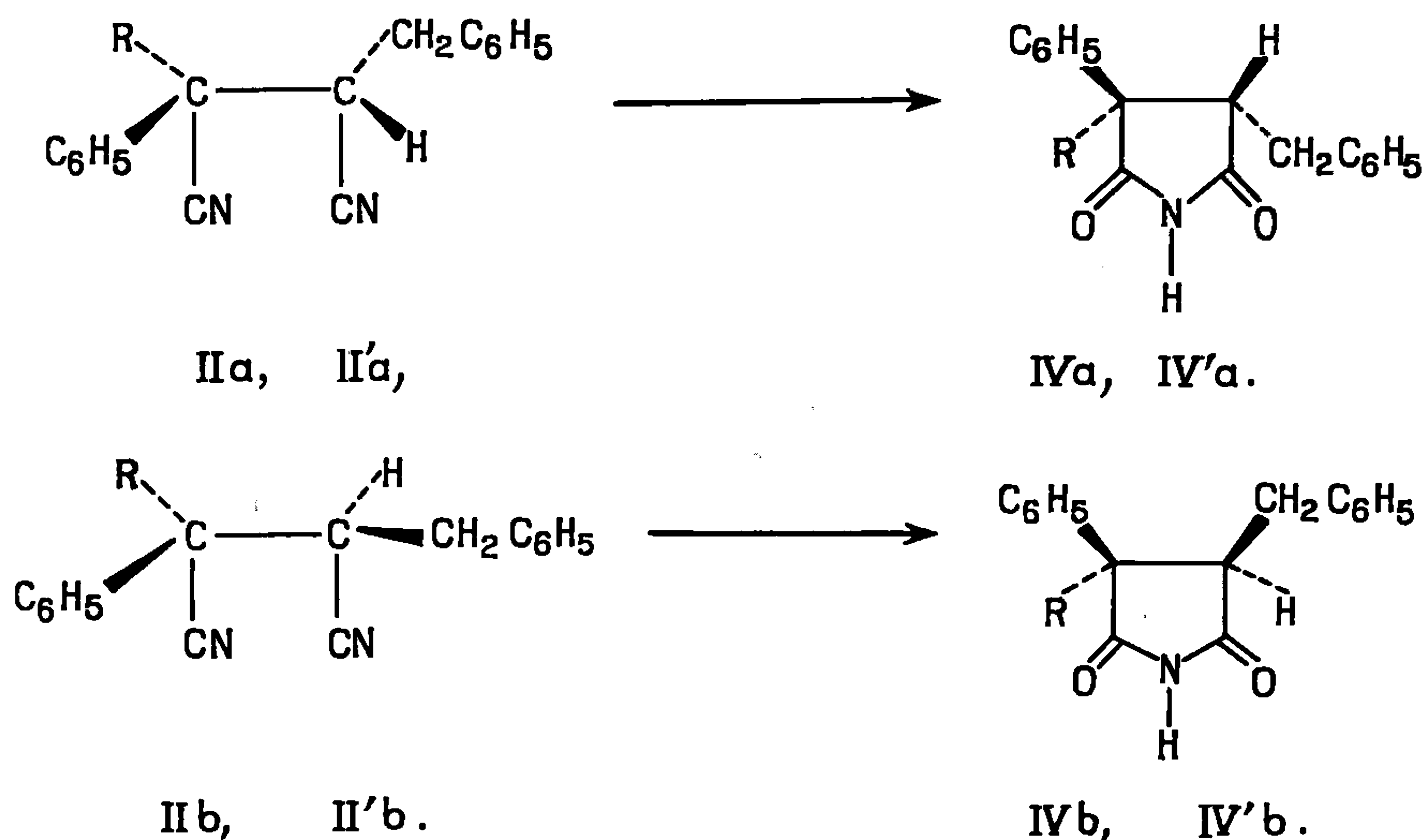
à un mélange résultant d'une épimérisation. Toutefois, le spectre se simplifie d'un système ABX en deux systèmes AB. Chaque quadruplet peut être attribué à un diastéréoisomère (IV) déterminé par comparaison avec les spectres des imides non deutériés. De cette façon, nous avons pu déterminer les déplacements chimiques des trois protons pour chacun des isomères étudiés. Nous avons relevé ci-dessus (tableau II) ces déplacements chimiques et les constantes de couplages observées. Par convention, H_1 désigne celui des protons du méthylène qui a le déplacement chimique le plus élevé.

L'imide deutérié n'étant pas suffisamment soluble dans le benzène, nous avons dû abandonner ce solvant pour l'étude des composés (IV').

Ces différents résultats mettent en valeur un blindage moyen plus grand des protons H_1 et H_2 dans les isomères *b* par rapport aux isomères *a*. De même, le proton H_3 semble plus blindé dans les isomères *b*. Le blindage du méthylène peut s'expliquer par l'effet d'anisotropie diamagnétique du cycle benzénique en 4 qui serait donc placé en position *cis* du groupement benzyle. Les protons H_1 et H_2 subissent alors un important déplacement chimique vers les champs forts. Par contre, le blindage du proton H_3 peut dépendre également du noyau phényle du groupement benzyle, comme le montrent les modèles moléculaires. Ce deuxième effet peut annuler et même inverser le déplacement chimique vers les champs faibles entraîné par la position *trans* du cycle benzénique en 4.

La différence observée, d'un isomère à l'autre, entre les déplacements chimiques des deux protons H_1 et H_2 (environ $0,5.10^{-6}$) est en bon accord avec celle entraînée par l'effet de champ d'un groupement phényle adjacent [2] et avec ce qu'on constate dans des cas analogues relevés dans la littérature [[3], [4], [5]].

Par suite, les dinitriles et les imides ont les structures suivantes :



L'effet de solvant du benzène semble plus accentué sur les protons en *trans* du groupement phényle que sur les protons en *cis* : le déplacement chimique des protons H_1 et H_2, par changement de solvant, est généralement plus élevé dans les isomères *a* que dans les isomères *b* contrairement à celui du proton H_3. Parallèlement, le déplacement chimique du proton H_1 et H_2 est plus élevé que celui du proton H_3 dans les isomères *a* contrairement aux isomères *b*.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) A. Foucaud et G. Morel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1871.
(2) D. Y. Curtin, H. Gruen et B. A. Shoulders, *Chem. Ind.*, 1958, p. 1205.
(3) G. L. Closs et R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4042.
(4) P. Scribe, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 160.
(5) L. I. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2677.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelle confirmation de la structure et de la biogenèse des acides α-avi-mycoliques.* Note (*) de MM. **Giuseppe Lamonica** et **Abol-Hassan Étémadi**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Les résultats de l'étude d'incorporation du carbone du groupement méthyle de la méthionine-$^{14}CH_3$ dans les acides α-avi-mycoliques sont en accord avec la structure (I), avec n_1 impair, n_2 pair et n_3 impair et en harmonie avec la voie de biogenèse proposée précédemment pour ces composés. Ces résultats et des données supplémentaires permettent de rejeter la structure (II) proposée par d'autres auteurs pour ces acides.

Dès 1964, nous avions proposé la structure générale (I) pour une catégorie d'acides α-mycoliques isolés de *Mycobacterium kansasii*, de *M. tuberculosis* var. *hominis* souche Test et de *M. avium* [(1), *a*, *b*, *c*, *d*]. En 1966, Polgar et coll.

```
                                                                      OH
                                                                      |
CH3—(CH2)n1—CH—CH—(CH2)n2—CH—CH—(CH2)n3—CH—CH—COOH
             \  /              \  /                 |
             CH2               CH2                  R
                  R = C22H45, C24H49
                         (I)
```

ont accepté cette structure [(2), *a*] pour une catégorie d'acides isolés de souches D. T., P. N. et C. de *M. tuberculosis*, abandonnant ainsi définitivement les structures multiramifiées qu'ils avaient proposées auparavant [(2), *b*] et dont ils avaient entrepris la synthèse [(2), *c*].

Nous avons ensuite proposé, sur la base d'études biogénétiques [(3), *a*, *b*, *c*, *d*] et spectrométriques [(4), *a*, *b*, *c*] que dans les acides de cette catégorie n_1 est impair, n_2 pair et n_3 impair; les auteurs cités déniaient, encore tout récemment (5), les valeurs données. Néanmoins, à la suite de notre récent article (6), ils viennent d'accepter ces valeurs pour le cas des acides mycoliques de la souche humaine (7), c'est-à-dire, en fait, la structure entière de ces composés telle que nous la proposons depuis longtemps [(3), (4)].

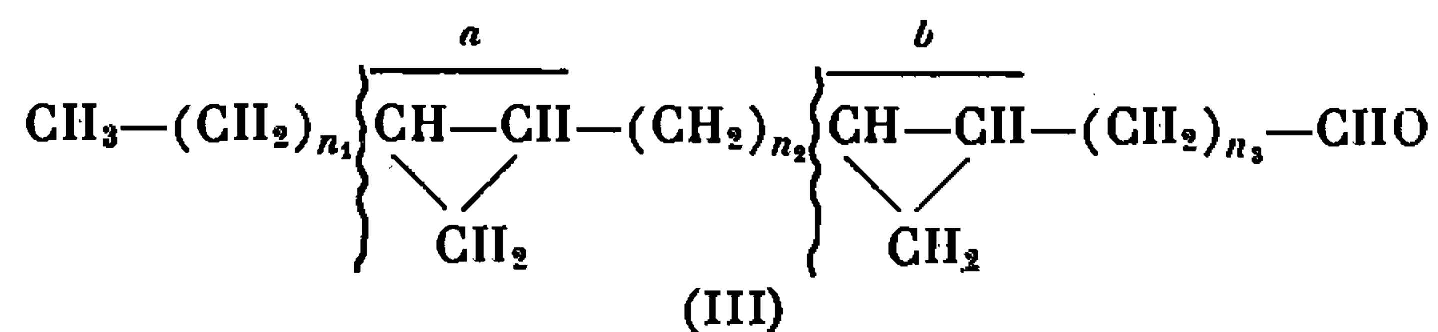
En ce qui concerne les acides α-*avi* (α-*phlei*- et α-*kansa*-) mycoliques, les mêmes auteurs proposent la structure (II) (7); or cette structure nous paraît

```
                                                                           OH
                                                                           |
CH3—(CH2)n1—CH—CH—(CH2)n2—CH—CH—CH—(CH2)n3—CH—CH—COOH
             \  /               |    \  /                  |
             CH2               CH3   CH2                   R
                              (II)
```

inacceptable, pour les acides que nous avons étudiés, pour les raisons suivantes :

1° Le « doublet » à $\tau = 9{,}01$, dont ils signalent la présence sur le spectre de R. M. N. de leur échantillon, n'existe sur aucun des spectres de ces acides, ni de leurs dérivés purifiés que nous avons préparés [*voir* (1), *a*, *b*, *c*, *d*].

2° Les auteurs nient que les pics à *m/e*...307... sur les spectres des α-méromycolals (III) puissent provenir de la coupure en α d'un des cycles



(III)

selon *b*, sans qu'il y ait un groupement méthyle en cette position, alors qu'après l'avoir rejetée [(2), *a*], ils acceptent maintenant la coupure selon *a*. Or, aussi bien pour la coupure selon *a* que pour la coupure selon *b*, nos travaux montrent [(1), *a*; (4), *a*, *b*, *c*; (6), (8), *a*] qu'il n'est pas nécessaire qu'il y ait un groupement méthyle en α du cycle propanique pour que la fragmentation se fasse; récemment encore, nous avons vérifié ce fait sur le 13-14 méthylène docosénal synthétique [(8), *b*]. Les auteurs anglais n'ont pas reconnu de pics de coupure significatifs, selon *b*, sur le spectre des α-mycolates de méthyle des souches humaines de Mycobactéries; *or, c'est bien l'observation de ces pics, dont le plus important* se trouve à *m/e* 251, qui nous a permis de confirmer que $n_3 = 13$ (4).

3° Nous avons déjà étudié l'origine des méthylènes des cycles propaniques [(2), *d*] en incubant *M. avium* avec de la méthionine-$^{14}CH_3$. Or, au cours d'expériences répétées de dégradation selon Kuhn et Roth des α-avimycolates de méthyle, seulement 18 à 20 % de la radioactivité ont été recueillis dans l'acétate formé [*voir* (1), *d*]; il n'y a pas lieu d'invoquer la longueur des chaînes hydrocarbonées et l'oxydation incomplète de ces molécules pour rendre compte de ce faible rendement, puisque nous avons recueilli au cours d'une expérience semblable avec les acides α-smegmamycoliques, comportant un groupement méthyle, environ 95 % de la radioactivité dans les produits d'oxydation dont 76 à 78 % dans l'acétate formé (9). Or, on conçoit que si les acides α-avimycoliques devaient comporter un groupement méthyle, le rendement de la radioactivité trouvée dans l'acétate, après la dégradation selon Kuhn et Roth, ne serait pas de seulement 20 %.

4° En poursuivant nos études sur la biogenèse des acides α-avimycoliques nous avons soumis à la pyrolyse un échantillon de ces acides provenant d'incubation de *M. avium* avec de la méthionine-$^{14}CH_3$ et présentant 1180 d. p. m./mn/μ mole; les méromycolals (III) préparés ont été dégradés selon Hofmann et coll. (10), à savoir, hydrobromuration, déshydrobro-

muration, puis ozonolyse oxydative; le mélange a été traité par CH_2N_2. Nous y avons identifié des monoesters (*nonadécanoate* et hénéicosanoate de méthyle), des diesters (*nonadécanedioate* de méthyle, octadécanedioate de méthyle et d'autres homologues inférieurs), des monocétones (la 2-*éicosanone* et la 2-docosanone) et des céto-esters (principalement du 19-céto-éicosanoate de méthyle). Tous ces produits ont été reconnus par leur comportement en chromatographie sur couche mince, par leur étude en chromatographie en phase vapeur et au besoin par leurs spectres infrarouge, de R. M. N. et par leurs spectres de masse. Les résultats des mesures de la radioactivité sont les suivants : le nonadécanoate de méthyle, 22 d. p. m./mn/µmole, le nonadécanedioate de méthyle, 35 d. p. m./mn/µmole (ces deux composés purifiés par chromatographie en phase vapeur) [11], les monocétones, 470 d. p. m./mn/µ mole et les cétoesters, 560 d. p. m./mn/µ mole [12]. Ces résultats sont en harmonie avec la structure (I). Y aurait-il trois centres radioactifs dans la molécule, tel que la structure (II) le voudrait, la radioactivité des monocétones et des cétoesters serait plus faible : au plus, 1/3 de la radioactivité par micromole pour chaque type de composé par rapport aux mycolates de départ.

L'ensemble de ces résultats confirme donc la structure (I), ainsi que l'hypothèse de biogenèse que nous avons proposée pour des composés de ce type [(3), *a*, *b*, *c*, *d*; (4), *b*], ce qui conduit au rejet de la structure (II) pour les composés que nous étudions.

Rappelons, cependant, que nous avons déjà envisagé la présence d'un groupement méthyle en α d'un cycle propanique dans certains acides β-mycoliques [(3), *c*], mais l'extension de cette possibilité aux acides α-mycoliques bicycliques nous paraît inacceptable.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) *a*. A. H. Étémadi, A. M. Miquel, E. Lederer et M. Barber, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3274; *b*. A. H. Étémadi et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640; *c*. A. H. Étémadi, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1965; *d*. E. Walczak et A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2771.

(2) *a*. D. E. Minnikin et N. Polgar, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2643; *b*. C. Malani et N. Polgar, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3092; *c*. C. Malani, D. E. Minnikin et N. Polgar, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5562.

(3) *a*. A. H. Étémadi et F. Pinte, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1151; *b*. A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1343; *c*. A. H. Étémadi, *Colloque sur les aspects biochimiques de la phylogenèse*, Montpellier, octobre 1966; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 49, 1967, p. 695; *d*. A. H. Étémadi, *Thèse de Doctorat en Médecine*, Université de Paris, Paris, 1967; Acides mycoliques, structure, biogenèse, intérêt phylogénétique, *Exposés Annuels de Biochimie*, 1967 (sous presse).

(4) *a*. A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 263, série D, 1966, p. 1257; *b*. A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 195; *c*. A. H. Étémadi, *Colloque sur la chromatographie pyrolgtique et la chromatochimie*, Paris, octobre 1966; J. Gas Chromatography, 1967, p. 447.

(5) D. E. Minnikin et N. Polgar, *Chem. Comm.*, 1967, p. 312.

(6) G. Lamonica et A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 174.

(7) D. E. MINNIKIN et N. POLGAR, *Chem. Comm.*, 1967, p. 916.
(8) *a.* G. LAMONICA et A. H. ÉTÉMADI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse); *b.* G. LAMONICA et A. H. ÉTÉMADI, Résultats inédits.
(9) A. H. ÉTÉMADI et E. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, 98, 1964, p. 160.
(10) K. HOFMANN, G. J. MARCO et G. A. JEFFREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5717.
(11) Ces composés ne devant pas contenir de carbone méthylénique radioactif provenant d'un cycle propanique.
(12) Ces composés devant contenir un carbone méthylénique radioactif provenant d'un cycle propanique.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par relaxation des centres électroniques d'une famille de semi-cokes.* Note (*) de MM. **Jacques Conard** et **Henri Place**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — Les semi-cokes ont le grand intérêt d'être des substances à nombre de centres électroniques variable. La connaissance de ces centres et de leur localisation est possible par l'étude de la relaxation électronique, qui rend compte de leurs interactions. Nous décrivons ici une méthode qui, par une mesure précise du temps de relaxation spin-réseau T_1 [1], donne des résultats qu'on interprète en tenant compte de ceux obtenus par de tout autres méthodes [saturation électronique [2] ou résonance nucléaire [3]].

2. Nature des échantillons. — Les semi-cokes utilisés ont été obtenus par pyrolyse sous azote à partir de saccharose, à des températures comprises entre 400 et 650°C (ils sont pour cette raison dénommés : S 400, ..., S 650). L'étude de la diffusion des rayons X aux petits angles montre que le S 400 est constitué d'un assemblage de plaquettes polyaromatiques d'environ 70 Å de diamètre et d'épaisseur maximale 10 Å [6]. Chaque plaquette comprend donc environ trois plans graphitiques. Lorsque la température augmente, les plaquettes s'agrandissent, des liaisons se développent entre elles et le nombre de centres électroniques augmente. Il en résulte une augmentation de l'interaction d'échange.

3. Étude de la relaxation électronique. — Nous avons mesuré, par la méthode goniométrique [1], le temps de relaxation T_1 en fonction de la fréquence Zeeman. La théorie de Kubo et Tomita [4], qui s'applique notamment aux paramagnétiques à forte interaction d'échange, semble tout à fait appropriée au cas des semi-cokes. Elle conduit aux formules suivantes :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}}{3}\,\frac{\omega_p^2}{\omega_e}\left[\frac{1}{1+\left(\frac{\omega_Z}{\omega_e}\right)^2} + \frac{4}{1+4\left(\frac{\omega_Z}{\omega_e}\right)^2}\right]; \tag{1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\sqrt{2\pi}}{6}\,\frac{\omega_p^2}{\omega_e}\left[3 + \frac{5}{1+\left(\frac{\omega_Z}{\omega_e}\right)^2} + \frac{2}{1+4\left(\frac{\omega_Z}{\omega_e}\right)^2}\right] \tag{2}$$

dans lesquelles

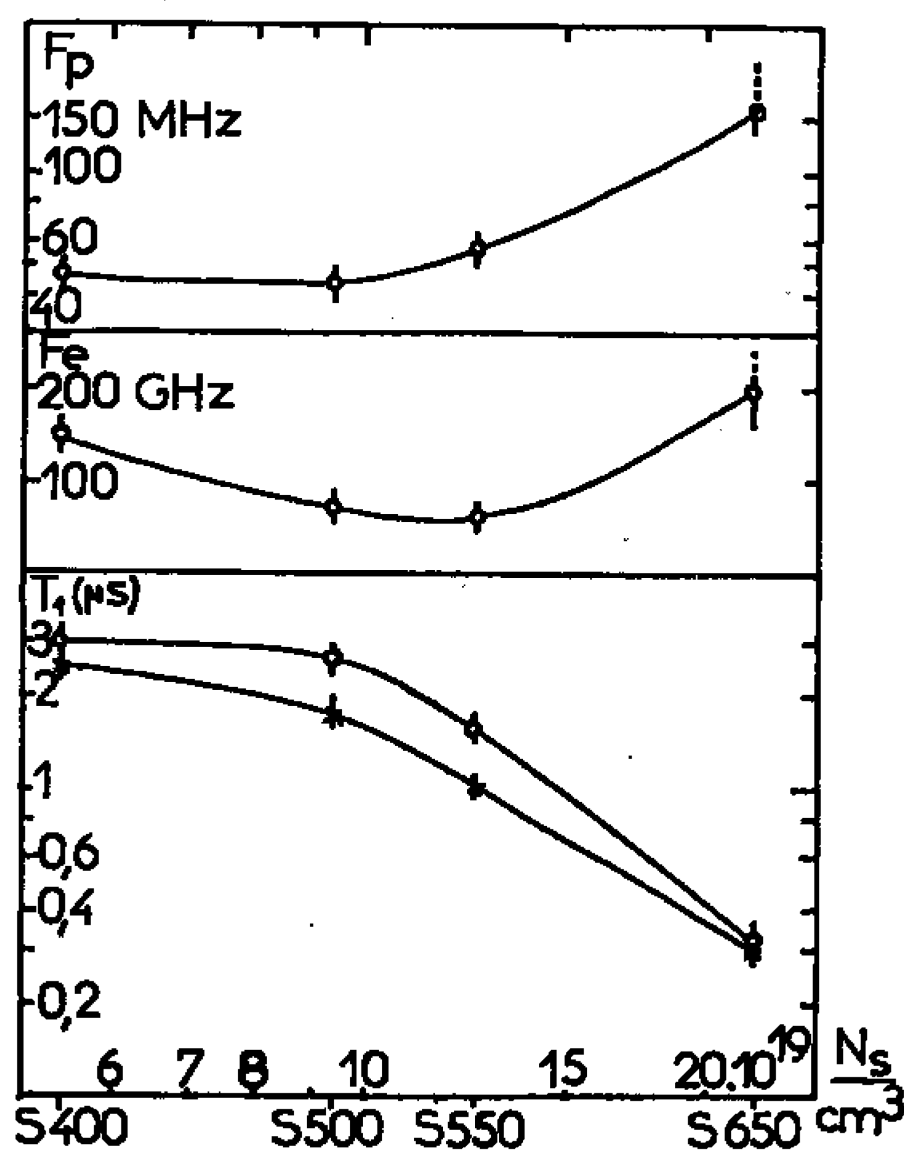
$$F_Z = \frac{\omega_Z}{2\pi}, \qquad F_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \qquad \text{et} \qquad F_e = \frac{\omega_e}{2\pi}$$

sont respectivement les fréquences Zeeman, dipolaire et d'échange. En faisant le rapport des mesures de T_1 à deux fréquences Zeeman différentes (9,2 et 35,8 GHz), la formule (1) permet de calculer la fréquence d'échange, puis la fréquence dipolaire. La formule (2) donne ensuite la largeur de raie $\Delta H = 2/\gamma T_2$ qui correspond à ce modèle de relaxation. Les résultats sont représentés sur la figure, en fonction du nombre de centres électroniques N_s. Ils appellent les remarques suivantes :

— Les fréquences d'échange et dipolaire sont très élevées. Elles vérifient bien les conditions exigées dans le calcul de Kubo et Tomita :

$$\hbar\omega_Z, \hbar\omega_e \ll kT \quad \text{et} \quad \hbar\omega_p \ll \hbar\omega_Z, \hbar\omega_e;$$

— Ces fréquences n'augmentent pas régulièrement avec le nombre de centres et en particulier la fréquence dipolaire n'augmente pas linéairement.



De bas en haut : Variation, en fonction du nombre de centres électroniques, du temps de relaxation spin-réseau T_1 (croix : $F_Z = 9{,}2$ GHz; ronds : $F_Z = 35{,}8$ GHz) de la fréquence d'échange F_e et de la fréquence dipolaire F_p.

On peut expliquer simplement cet effet en supposant que le processus de relaxation par l'échange n'est prépondérant que pour les concentrations électroniques les plus élevées. La valeur de T_1 du S 400 correspondrait alors à un processus de relaxation indépendant du nombre de centres, auquel la théorie précédente ne s'applique pas. En revanche, si l'on admet qu'elle s'applique bien aux semi-cokes S 550 et S 650, la formule de Van Vleck :

$$F_p = \frac{10^{-13}}{r^3} \qquad (F_p \text{ en Hz, } r \text{ en cm})$$

permet de calculer, pour une répartition cubique des centres électroniques, la distance moyenne r entre ces centres, soit 12 Å pour le S 550 et 9 Å pour le S 650;

— Les largeurs de raies homogènes calculées à partir de la formule (2) (*voir* tableau I) sont plus faibles (de l'ordre du dixième de gauss) que celles habituellement obtenues ([2]) (de l'ordre du gauss).

TABLEAU I.

	S 400.	S 500.	S 550.	S 650.
F_p (MHz).........	5,4	9,4	12,5	22
F_e (MHz).........	9	35	120	720
r (Å).............	26,5	22	20	16,5
$\Delta H = \frac{2}{\gamma T_2}$ (Gs).....	0,04	0,055	0,1	0,35

4. RÉSULTATS DES MESURES DE LARGEUR DE RAIE. — La méthode goniométrique permet également de mesurer des largeurs de raie, dont les valeurs sont en parfait accord avec des mesures antérieures ([3]). En supposant une répartition cubique des centres, on obtient par la formule de Van Vleck une fréquence dipolaire et une distance entre centres, et par la formule d'Anderson ([5]) : $\Delta\omega = \omega_p^2/\omega_e$ une fréquence d'échange (*voir* tableau I), qu'il est intéressant de comparer aux valeurs du paragraphe précédent : les fréquences dipolaires et, par suite, les fréquences d'échange sont bien plus faibles que celles déduites des mesures de relaxation.

5. DISCUSSION. — Il semble qu'on ne puisse mettre en doute l'existence de deux fréquences d'échange, puisqu'il a déjà été observé par d'autres méthodes ([3]) que la fréquence d'échange déduite de mesures de relaxation (électronique ou nucléaire) est beaucoup plus élevée que celle déduite de mesures de largeur de raie. Cette valeur élevée est d'ailleurs du même ordre de grandeur que celle observée dans un radical aromatique comme le D. P. P. H., qui contient un nombre de centres sensiblement égal à celui du S 650. Dans ces conditions, on peut supposer que les mesures de T_1 rendent compte de l'interaction entre spins d'une plaquette, alors que celles de largeur de raie permettent d'évaluer l'interaction entre spins de plaquettes voisines. Toutes les causes de largeur intérieures à la plaquette (interaction dipolaire, interaction hyperfine isotrope) se trouveraient rétrécies par la fréquence d'échange élevée et donneraient naissance à la raie très étroite trouvée en 3. Pour parvenir à une largeur homogène de l'ordre du gauss mise en évidence par la méthode de saturation ([2]), il faut supposer alors qu'il existe une distribution de la position de ces raies étroites, due sans doute à une anisotropie de l'interaction hyperfine, indépendante du champ directeur. Le fait que la largeur reste constante pour des champs directeurs compris entre 100 et 3 000 Gs confirme cette hypothèse ([3]), l'augmentation de la largeur avec le champ directeur au-delà de 3 000 Gs étant bien expliquée par l'anisotropie de g ($\Delta g/g \simeq 10^{-4}$). Enfin, la faible fréquence d'échange des électrons entre plaquettes voisines trouvée en 4 justifie le rétrécissement observé en champ faible, lorsque le nombre de centres augmente.

6. Conclusion. — En considérant chaque cristallite comme une grosse molécule aromatique déjà fortement graphitée, nous constatons par des mesures de relaxation électronique que la grande délocalisation des électrons suivant un plan graphitique se traduit par une valeur élevée de la fréquence d'échange. De plus, la comparaison de la distance entre centres déduite de notre méthode avec celle du tableau nous conduit à penser que la distribution de ces centres n'est pas homogène. A partir des dimensions d'un cristallite on peut évaluer le nombre de centres par plaquette à 12 au lieu de 2 dans l'hypothèse d'une distribution homogène. Ce résultat conduit à l'idée qu'un sixième de la masse du semi-coke est organisé en plaquettes.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) J. N. Aubrun, H. Place et P. Veillet, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 936 et 1290.

(2) G. Alquié, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 7 mars 1967.

(3) J. Conard et S. Gradsztajn, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 551.

(4) R. Kubo et K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 888.

(5) P. W. Anderson et P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.

(6) Échantillons du Groupe Français d'Études du Carbone traités par S. Gradsztajn.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*,
Institut d'Électronique fondamentale,
Bâtiment 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement paramagnétique de solutions hydroalcooliques de bleu de Würster, en fonction de la température.* Note (*) de MM. **François Leterrier** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

On a étudié le comportement paramagnétique d'un radical stable (bleu de Würster) en solution hydroalcoolique diluée en fonction des variations de température qui déterminent, on le sait, des variations sensibles de constante diélectrique.

Introduction. — On peut tenter d'utiliser les variations de polarité que provoquent des variations de température sur des solvants hydroalcooliques [en vertu de la relation $\varepsilon = f(1/T)$] pour étudier le comportement de solutés aromatiques et notamment leur interaction mutuelle [(1), (2)]. Ce comportement est reflété par l'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence des solutés. Mais on peut également étudier l'évolution des signaux de résonance paramagnétique électronique, lorsque les solutés sont sous la forme de radicaux libres assez stables. Les propriétés si caractéristiques du radical cation N, N, N', N'-tétraméthylparaphénylènediamine (bleu de Würster), nous ont amenés à entreprendre l'étude du comportement paramagnétique de ce radical sur des solutions diluées, et en fonction de la température.

Nos expériences font suite à deux séries de travaux :

1° En solution [(3), (4)] :

a. les dérivés de la paraphénylènediamine existent — en équilibre — sous trois formes : réduite (diamine : R), semi-quinonique (radicalaire : SQ˙) et oxydée (diimine : OX) :



$$R \rightleftharpoons SQ^{\cdot} \rightleftharpoons OX.$$

Parmi les dérivés ci-dessus, seul le bleu de Würster est parfaitement stable en solution;

b. les semi-quinones des dérivés de la paraphénylènediamine ont la propriété de former des polymères par liaison hydrogène au niveau des fonctions amines. Le bleu de Würster ne peut évidemment pas former de tels polymères puisque tétraméthylé.

2° A l'état cristallisé, le bleu de Würster (seule paraphénylènediamine paramagnétique dans cet état) présente les propriétés suivantes : à la température ambiante, le paramagnétisme de ses cristaux est extrêmement stable dans le temps. Lorsque la température décroît, la susceptibilité paramagnétique croît, en suivant la loi de Curie-Weiss jusqu'à 190°K. A partir de ce maximum, la susceptibilité varie dans le même sens que la

température ([5]). Ces cristaux ont donc un comportement du type antiferromagnétique ([6]). Le phénomène, parfaitement réversible, est interprété de la manière suivante : dans le cristal, les ions positifs de tétraméthylparaphénylènediamine sont « empilés » en chaînes parallèles, chaque ion étant séparé de ses voisins par le cation (en général perchlorate). Lorsque la température décroît, le couplage des orbitales π des ions positifs croît ([7]) et la délocalisation électronique devient telle que ces chaînes

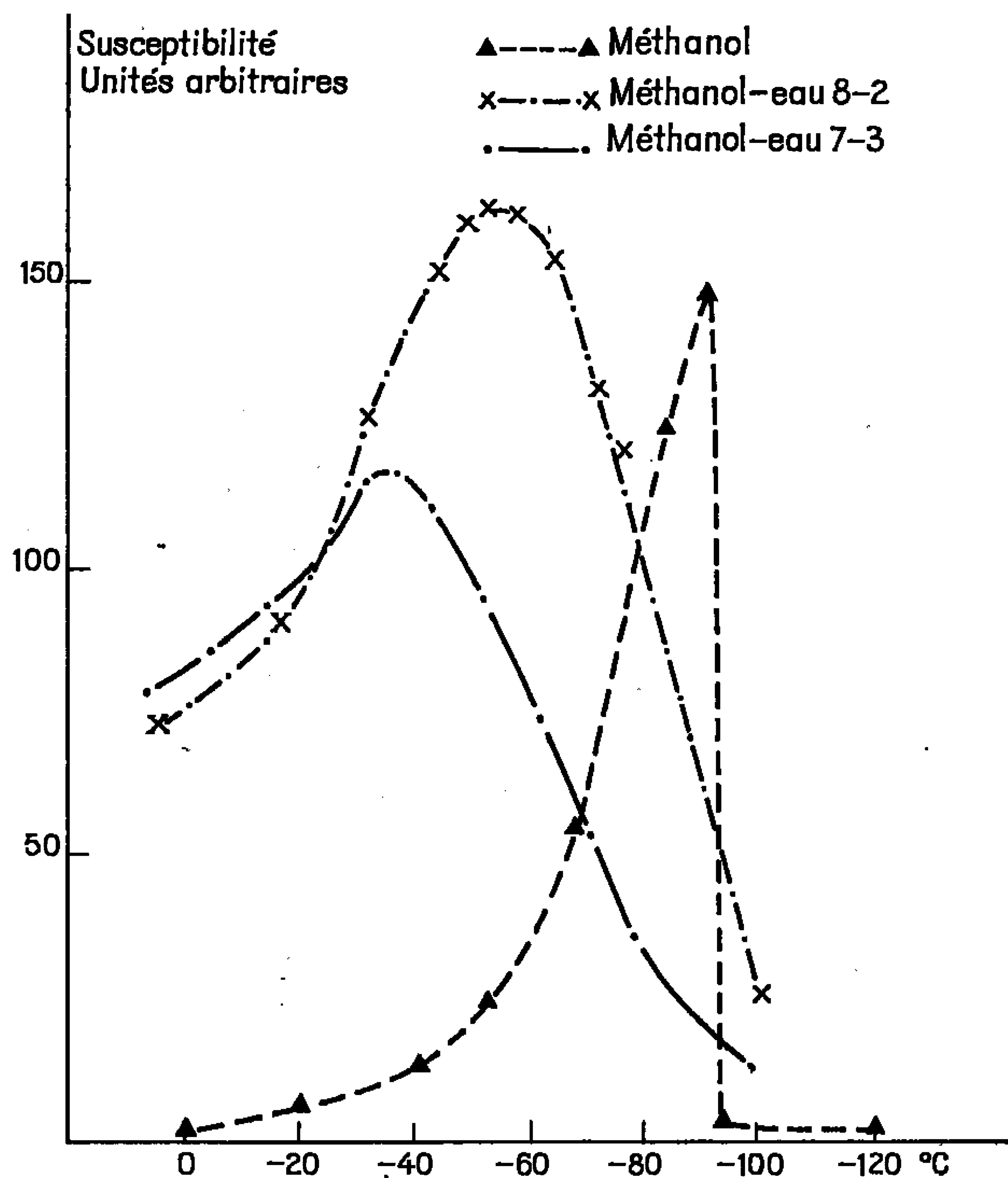


Fig. 1.

linéaires deviennent des supermolécules [([8]), ([9])], à comportement semimétallique.

Si nos prévisions du début sont exactes, les variations de température appliquées à nos solutions doivent avoir pour effet de faire apparaître successivement et réversiblement les caractères paramagnétiques des radicaux à l'état dispersé et à l'état cristallin.

Conditions expérimentales. — Nous avons relevé les spectres de R. P. E. grâce à un appareil « Varian 4502-13 » équipé du dispositif à température variable de la même firme. L'étude en spectroscopie d'absorption a été réalisée sur un spectrophotomètre « Cary 15 », muni d'un dispositif de régulation de température construit au laboratoire.

Le bleu de Würster a été obtenu à partir du chlorhydrate de tétràméthylparaphénylènediamine (« Fluka »), en faisant agir, soit l'acide perchlorique (« Merck »), soit le persulfate d'ammonium (« Prolabo »).

Les solvants suivants ont été utilisés : méthanol pur, méthanol, eau dans les rapports (vol/vol) 5-5, 6-4, 7-3, 8-2; méthanol, éthanol, eau dans les rapports 5,5-2,5-2 et 3,65-1,65-4,7. La concentration en bleu de Würster a été de $2,5.10^{-5}$ M.

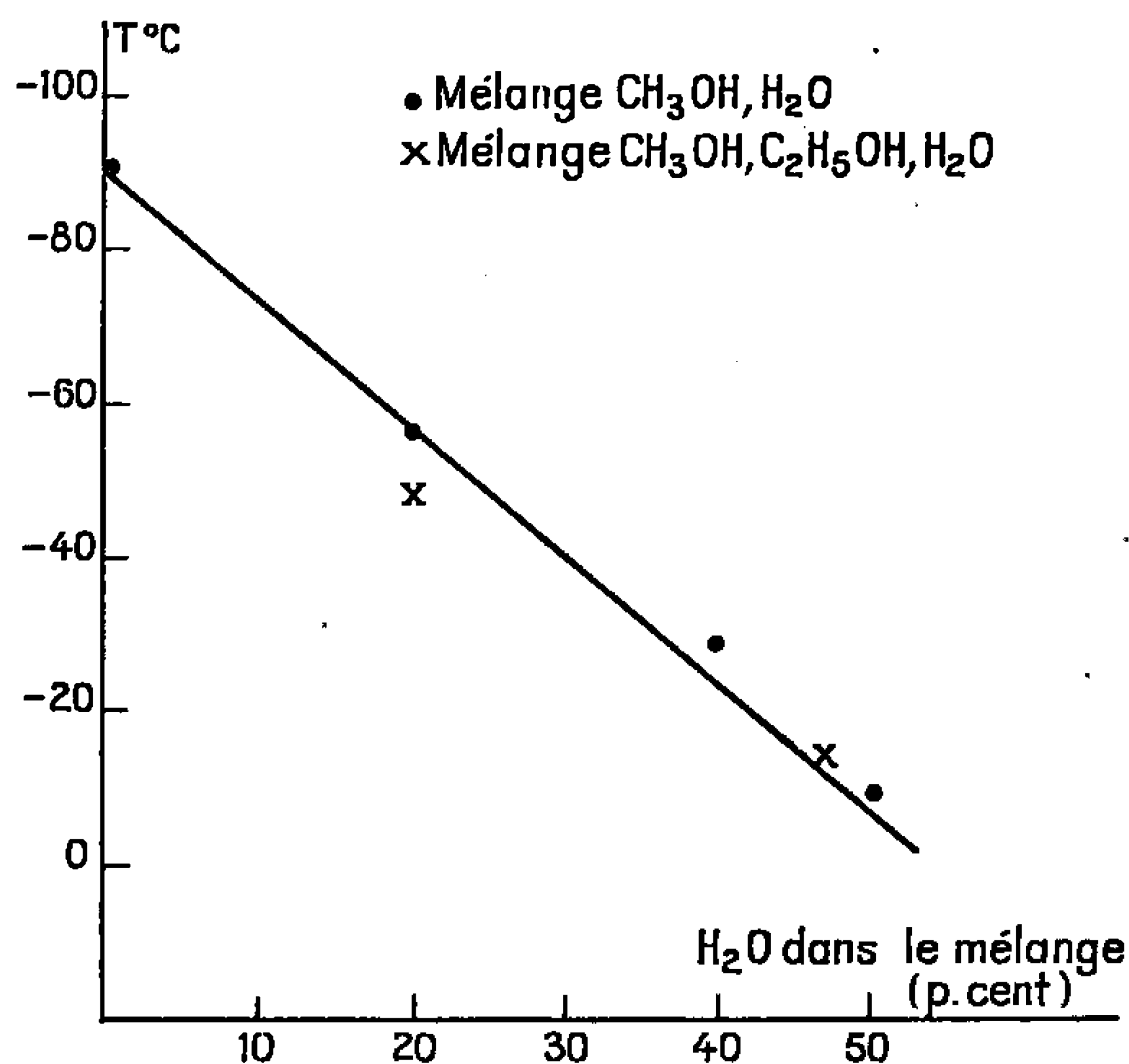


Fig. 2.

Résultats. — La susceptibilité magnétique du bleu de Würster est évaluée par la mesure de l'intensité de la raie centrale du spectre, ou par intégration du quintet central quand la résolution n'est pas suffisante.

Les résultats suivants sont obtenus :

— dans le méthanol pur, la susceptibilité croît jusqu'à la température de congélation du méthanol (— 92°), puis décroît brusquement par diminution de la température (*fig.* 1). Le phénomène est réversible;

— dans les solvants hydroalcooliques, la susceptibilité croît d'abord quand la température décroît, passe par un maximum, puis décroît (*fig.* 1). La température pour laquelle le maximum est observé est d'autant plus basse que le mélange est plus riche en alcool (*fig.* 2). Dans tous les cas, les échantillons expérimentés demeurent fluides. Le phénomène est encore réversible.

En absorption, l'observation d'une hypochromie et d'une hystérèse à la remontée en température, confirme l'existence d'un processus d'association des molécules de soluté.

Discussion. — On pourrait, *a priori*, penser que les résultats sont dus à un phénomène de déplacement d'équilibre entre les formes oxydées et

réduites de la substance. L'accroissement de la susceptibilité dû à la loi de Curie serait compensé, à partir d'une certaine température, par la diminution de la concentration en radicaux due au déplacement de l'équilibre. Cependant, ce mécanisme peut être écarté pour les raisons suivantes :

Le comportement est entièrement différent en solution hydroalcoolique et dans le méthanol pur (où les lois d'équilibre entre les différentes formes du bleu de Würster sont les mêmes). La forme imine étant très instable, la réversibilité du phénomène ne devrait pas être totale. Enfin rappelons que l'évolution des spectres d'absorption confirme l'existence d'un phénomène d'association moléculaire.

Il existe ainsi une analogie de comportement paramagnétique entre les cristaux, et nos solutions de bleu de Würster.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) P. Douzou, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(2) P. Douzou, in Symposium : *Molecular Association in Biology*, Paris, 1967, Pullmann ed., Academic Press (sous presse).
(3) L. Michaelis, M. P. Schubert et S. Granick, *J. Amer. chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1981.
(4) L. Michaelis et S. Granick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1747.
(5) K. H. Hausser et H. Kainer, *Z. Naturforsch.*, 9 *a*, 1954, p. 183; K. H. Hausser, *Ibid.*, 11 *a*, 1956, p. 20.
(6) A. S. Edelstein et M. Mandel, *J. Chem. phys.*, 36, 1961, p. 1130.
(7) K. H. Hausser et J. N. Murrell, *J. Chem. phys.*, 27, 1957, p. 500.
(8) H. M. Mc Connell et R. Lynden-Bell, *J. Chem. phys.*, 36, 1961, p. 2393.
(9) H. M. Mc Connell, D. Pooley et A. Bradbury; *Proc. Nat. Acad. Se. U. S.*, 48, 1962, p. 1480.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées
et Service de Biospectroscopie,
Institut de Biologie Physicochimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des spectres infrarouges des sels pentafluoxyuranate de potassium et pentafluoxyuranate d'ammonium.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et M. **Nguyen Quy Dao**, transmise par M. Paul Pascal.

Après avoir étudié la structure du pentafluoxyuranate d'ammonium [([1]), ([2])] et connaissant déjà la structure du pentafluoxyuranate de potassium ([3]), nous avons entrepris l'étude de leurs spectres infrarouges.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre « Perkin-Elmer 221 » pour examiner le domaine de nombre d'onde compris entre 4 000 et 650 cm^{-1}. Le spectrophotomètre « Beckman IR 11 » a permis l'exploration du domaine 800-33 cm^{-1}. Les techniques des pastilles de bromure de potassium et de suspension dans le nujol ont servi à l'enregistrement des spectres respectivement dans le domaine de 4 000 à 300 cm^{-1} et de 300 à 33 cm^{-1}.

L'attribution des bandes relatives à l'ion NH_4^+ a été faite en comparant les vibrations observées pour les composés NH_4F, NH_4Cl, NH_4Br et NH_4I [([4]), ([5]), ([6])] avec celles observées pour $(NH_4)_3UO_2F_5$. On constate en particulier que les ions NH_4^+ de ce dernier composé participent fortement à des liaisons hydrogène et ne peuvent pas tourner librement dans le réseau. Les deux dernières colonnes du tableau I montrent l'attribution de ces bandes.

Tableau I.

Attribution des bandes des spectres infrarouges des composés $K_3UO_2F_5$ *et* $(NH_4)_3UO_2F_5$.

$K_3UO_2F_5$.		$(NH_4)_3UO_2F_5$.			
Nombre d'onde (cm^{-1}).	Intensité.	Nombre d'onde (cm^{-1}).	Intensité.	Vibration du groupe.	Genre.
230	Moyenne, large	230-280	Moyenne, large	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_7(E'_1)$
380	Forte	375	Forte	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_4(A''_2)$
425	Épaulement	425	Épaulement	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_6(E'_1)$
740	Moyenne	740	Très faible	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_5(E'_1)$
		816	Moyenne	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_2(A'_1)$
873	Très forte	871	Très forte	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_3(A''_2)$
		884	Dédoublement		
		1 400	Très forte	NH_4^+	$\nu_4(F_2)$
		1 450	Dédoublement		
1700	Très faible	1 700	Très faible	$UO_2F_5^{---}$	$\nu_3(A''_2) + \nu_2(A'_1)$
		1 870	Faible, large	NH_4^+	$\nu_4(F_2) + \nu_6(F_1)$
		2 125	Faible, large	NH_4^+	$\nu_2(E) + \nu_6(F_1)$
		2 885	Forte, large	NH_4^+	$2\nu_4(F_2)$
		3 070	Forte, large	NH_4^+	$\nu_2(E) + \nu_4(F_2)$
		3 205	Forte, large	NH_4^+	$\nu_3(F_2)$

L'attribution des bandes de l'ion $UO_2F_5^{---}$, qui possède approximativement la symétrie D_{5h}, a été faite par une analyse en coordonnées normales suivant la méthode de Wilson (7). La théorie des groupes prévoit onze fréquences de vibrations fondamentales dont cinq sont actives en

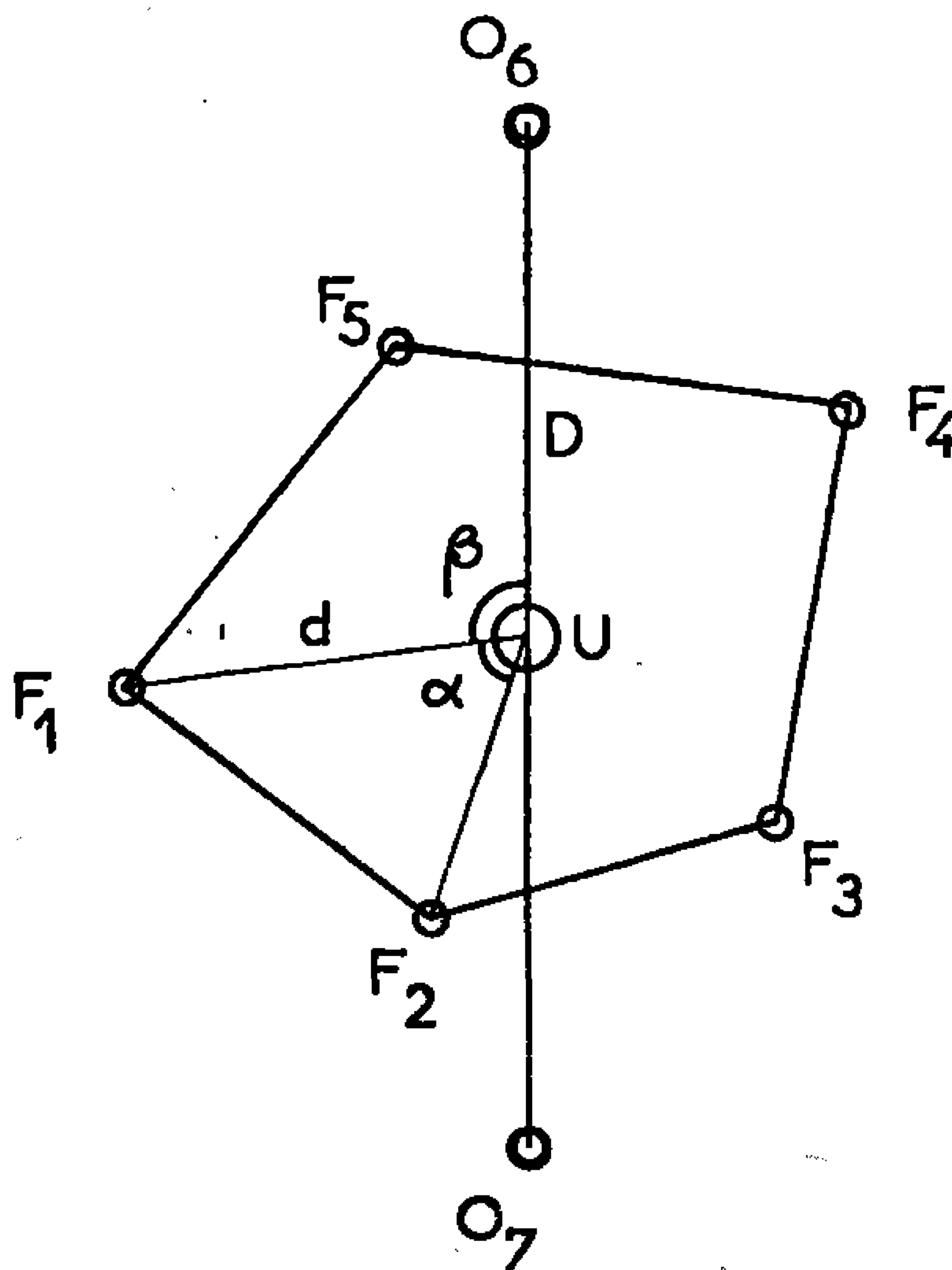


Schéma de la dipyramide pentagonale $UO_2F_5^{---}$.

infrarouge (8). Dans l'hypothèse d'un champ de force de valence généralisée, la fonction énergie potentielle est de la forme

$$2V = f_d\left(\sum_{i=1}^{5}\Delta d_i^2\right) + f_D(\Delta D_6^2 + \Delta D_7^2) + 2f_{DD}(\Delta D_6 \Delta D_7) + D_0^2 f_\beta \sum_{i=1}^{5}(\Delta\beta_{i6}^2 + \Delta\beta_{i7}^2)$$
$$+ d_0^2 f_\alpha(\Delta\alpha_{12}^2 + \Delta\alpha_{23}^2 + \Delta\alpha_{34}^2 + \Delta\alpha_{45}^2 + \Delta\alpha_{51}^2)$$
$$+ 2f_{dd}(\Delta d_1\,\Delta d_2 + \Delta d_2\,\Delta d_3 + \Delta d_3\,\Delta d_4 + \Delta d_4\,\Delta d_5 + \Delta d_5\,\Delta d_1),$$

f_d, f_D, f_{DD}, f_α et f_β sont les diverses constantes de force des liaisons;
D_0 et d_0 sont les distances interatomiques U-O et U-F égales respectivement à 1,9 et 2,2 Å;
Δd et ΔD correspondent aux variations des distances interatomiques de l'atome central aux atomes numérotés (*figure*);
$\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$ correspondent aux variations des angles.

Les calculs des constantes de force ont été effectués à l'aide des programmes que nous avons écrits pour l'ordinateur « I. B. M. 1130 ». Le tableau I montre l'attribution des bandes observées pour les deux composés $K_3UO_2F_5$ et $(NH_4)_3UO_2F_5$. Le tableau II donne les valeurs des constantes de force et le tableau III expose les nombres d'onde calculés et observés des vibrations fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{---}$.

TABLEAU II.

Valeurs des constantes de force.

$f_d + 2 f_{dd} \cos \alpha$	5,00 mdyne.Å^{-1}
f_D	6,20 »
f_{DD}	0,05 »
f_α	0,52 mdyne.Å^{-1}.(rad)$^{-2}$
f_β	0,70 » »

TABLEAU III.

Nombres d'onde calculés et observés de l'ion $UO_2F_5^{---}$.

Nature de la vibration.	Observé sur les spectres Infrarouges.	Calculé (cm^{-1}).
$\nu_1(A'_1)$ Raman	–	668
$\nu_2(A'_1)$ »	816 ± 10	816
$\nu_3(A''_1)$ Infrarouge	873 ± 10	867
$\nu_4(A''_1)$ »	380 ± 10	354
$\nu_5(E'_1)$ »	740 ± 10	738
$\nu_6(E'_1)$ »	425 ± 10	451
$\nu_7(E'_1)$ »	240 ± 10	269
$\nu_8(E'_2)$ Raman	–	409
$\nu_9(E'_2)$ »	–	660
$\nu_{10}(E''_1)$ »	–	526
$\nu_{11}(E''_2)$ »	–	304

Un examen détaillé des spectres infrarouges des composés $K_3UO_2F_5$ et $(NH_4)_3UO_2F_5$ montre qu'en passant du premier composé au second, l'ion $UO_2F_5^{---}$ a subi une légère déformation : nous avons observé en particulier l'apparition de la bande de vibration de valence symétrique $\nu_2(A'_1)$ d'intensité relativement forte dans le second composé. Ce résultat est conforme aux conclusions de l'étude structurale ([2]).

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) H. BRUSSET, H. GILLIER et NGUYEN QUY DAO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1966, p. 2396.
(2) NGUYEN QUY DAO (à paraître).
(3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 792.
(4) E. L. WAGNER et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 296 et 305.
(5) R. C. PLUMP et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 366 et 23, 1955, p. 947.
(6) W. VEDDER et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1560.
(7) E. B. WILSON Jr, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill, 1955.
(8) R. K. KHANNA, *J. Mol. Spectroscopy*, 8, 1962, p. 134.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e et Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique d'un charbon et de ses goudrons de pyrolyse rapide* ([1]). Note (*) de MM. **Raymond Chauvin**, **Pierre Chiche**, Mlle **Marie-Françoise Quinton** et M. **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Maurice Letort.

Le charbon flambant sec de Faulquemont (Lorraine) donne une raie de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) qui peut être considérée comme la superposition de deux raies : l'une large et l'autre fine. Le signal de R.P.E. des goudrons obtenus par pyrolyse rapide de ce charbon et piégeage vers 100°K a les mêmes caractéristiques que celui du charbon initial, mais la raie large est plus large que celle du charbon. Cet élargissement est attribué à un enrichissement des goudrons en composés aliphatiques. L'étude du signal de R.P.E. après réchauffement des goudrons à différentes températures montre une recombinaison partielle des centres paramagnétiques au-dessus de la température ambiante.

On sait que les charbons présentent une raie globale de résonance paramagnétique électronique d'autant plus étroite et intense que le degré de houillification augmente, des lignites jusqu'aux anthracites ([2]). Bien que l'origine de ce signal ne soit pas encore claire, il est logique de considérer qu'une étude détaillée de ses caractéristiques et de leur variation en fonction de divers paramètres pourrait apporter des renseignements originaux concernant la constitution des motifs structuraux de la substance carbonée, sur lesquels l'analyse chimique « structurale » a déjà donné des informations ([3]).

On sait également qu'on peut accéder à une connaissance partielle de cette constitution grâce à l'étude des produits de pyrolyse. Mais il est indispensable, si l'on veut pouvoir en tirer des conclusions fondées, que la dégradation des motifs structuraux soit aussi faible que possible afin que la parenté avec la matière initiale apparaisse clairement. C'est là un des avantages essentiels de la pyrolyse très rapide qui réduit au minimum le risque de craquage secondaire et permet ainsi de recueillir les produits primaires de la dégradation thermique ([4]).

Notre étude a porté sur un charbon flambant sec, le charbon de Faulquemont (Houillères du bassin de Lorraine), dont l'analyse, rapportée à la matière organique pure, a fourni les résultats suivants :

Indice de matières volatiles	40,2 %
Carbone	81,0 »
Hydrogène	5,5 »
Oxygène	12,8 »

Il s'agit donc d'un charbon peu houillifié, dégageant lors de la pyrolyse une quantité relativement importante de goudrons, et qui, de ce point de vue, a déjà fait l'objet d'une étude approfondie ([4]) au Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.

1. Résonance paramagnétique électronique du charbon de Faulquemont. — La dérivée du spectre d'absorption paramagnétique du charbon sous vide à 100°K est représentée sur la figure 1. Ce spectre peut être considéré comme la superposition de deux raies de largeurs différentes, comme l'ont déjà signalé certains auteurs pour des charbons de degré de houillification analogue [([5]), ([6])], sans pouvoir fournir encore d'explication irréfutable de ce phénomène.

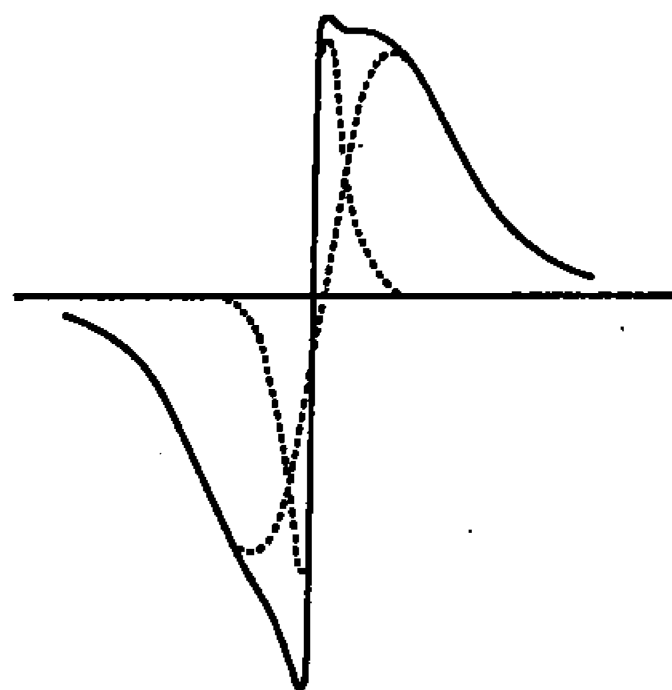


Fig. 1. — Spectre d'absorption paramagnétique du Faulquemont naturel.

Grâce à leur différence de comportement à la saturation, une variation du champ magnétique hyperfréquence permet de bien mettre en évidence chacune des deux composantes de la raie globale dont les figures 2 et 3 montrent les modifications respectives d'amplitude A et de largeur ΔH en fonction de l'intensité du champ excitateur. A forte excitation hyperfréquence, la raie large disparaît et seule subsiste alors la raie étroite qui ne se sature pas; à faible excitation au contraire, c'est essentiellement la raie large qu'on observe, car la susceptibilité paramagnétique correspondante est 100 fois plus élevée que la susceptibilité due à la raie étroite.

2. Goudrons de pyrolyse rapide du charbon de Faulquemont. — En utilisant une technique qui sera décrite en détail par ailleurs ([7]), il est possible de pyrolyser un échantillon de charbon en une fraction de seconde et de piéger à 100°K, à l'intérieur même de la cavité résonnante, les goudrons primaires dégagés.

Il est remarquable de constater que le spectre de R. P. E. des goudrons présente le même aspect que celui du charbon de départ, et le même comportement à la saturation. La raie globale peut encore être décomposée en deux raies de largeurs différentes mais, tandis que la raie étroite a la même largeur, 2 Gs, que celle du charbon, la raie large a subi, en compa-

raison, un élargissement qui porte sa largeur de 7,5 à 9,5 Gs. Si l'on considère que la largeur des raies de R. P. E. des charbons décroît progressivement de 10 à 1 Gs environ dans la série métamorphique qui s'étend des charbons les moins houillifiés aux anthracites, on peut dire que les goudrons de pyrolyse rapide apparaissent comme plus « jeunes », c'est-à-dire plus riches en composés aliphatiques, que le charbon qui leur a donné nais-

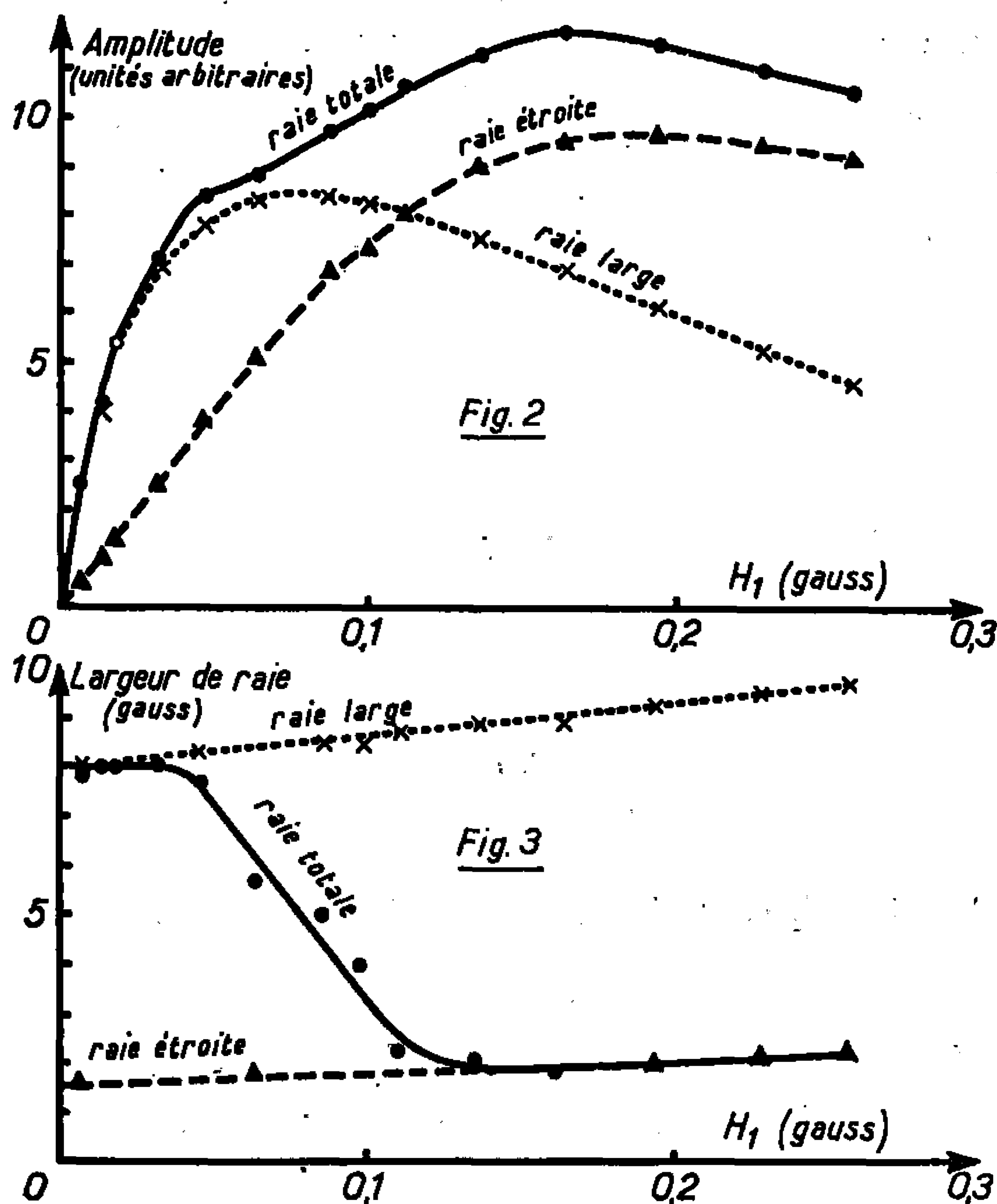


Fig. 2 et 3. — Saturation du Faulquemont naturel à basse température.

sance. On vérifie ainsi par R. P. E. la conclusion déjà apportée par voie chimique ([4]) selon laquelle la structure de ces goudrons de pyrolyse rapide est très voisine de celle du charbon de départ, quoique un peu plus aliphatique, à l'inverse de ce qu'on observe dans le cas d'une pyrolyse lente où les produits résultant directement de la dégradation de la matière carbonée ont subi un craquage secondaire appréciable avant leur dégagement.

3. Évolution thermique du paramagnétisme des goudrons. — Les goudrons piégés à 100°K ont été réchauffés jusqu'à diverses températures comprises entre 300 et 400°K, maintenus 1 h à la température maximale, puis refroidis à 100°K pour l'étude de leur spectre de R. P. E.

La raie obtenue après ce cycle thermique présente les mêmes caractéristiques générales que la raie initiale. Mais son intensité globale a décru

et la décomposition en deux raies montre que cette variation résulte d'une diminution d'intensité de la raie large d'au moins 15 %, alors que la raie étroite n'a pratiquement pas été affectée. Ce phénomène, dont on développe actuellement l'étude, traduit une disparition partielle des radicaux présents dans les goudrons, probablement par des réactions de polymérisation.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

([1]) Travail effectué avec l'aide financière de la Haute Autorité de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier.

([2]) J. Uerersfeld et E. Erb, *Proc. 3rd Conf. on Carbon*, Buffalo (New York), 1957, Pergamon Press, 1959, p. 103.

([3]) D. W. Van Krevelen, *Coal*, Elsevier Publishing Company, 1961, 4[e] partie, p. 433.

([4]) R. S. Deelder, *Contribution aux recherches de la structure de la houille : étude des produits de la pyrolyse rapide du charbon* (*Thèse*, Eindhoven, Pays-Bas, 1966).

([5]) S. Toyoda et H. Honda, *J. Fuel Soc. Japan*, 44, 1965, p. 697.

([6]) A. A. Sidorov et V. F. Anoufrienko, *Izv. Sibirsk. otdel. Akad. Naouk S.S.S.R.*, Ser. khim. Naouk, 3, 1966, p. 155; *Kinet. i Katal.*, 7, 1966, p. 1060.

([7]) R. Chauvin, Communication à la 7[e] *Conférence internationale sur la Science du Charbon*, Prague, 1968.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, E.S.P.C.I.,*
Faculté des Sciences de Paris, 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5[e]
et *Laboratoires du Centre d'Études*
et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Données préliminaires sur les réactions acide-base dans le N-méthylacétamide*. Note (*) de Mme Soline Sibille, MM. Patrick Lebreton-Oliveau, Jacques Périchon, Mme Olga Yovanovitch, MM. Liang-Tsé Yu et René Buvet, présentée par M. Georges Champetier.

On montre qu'il est possible de construire dans le solvant N-méthylacétamide une échelle d'acidité par des relevés de potentiel à courant nul d'électrodes à hydrogène et d'en déduire les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des systèmes acide-base étudiés : $HClO_4$/solvant, $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$, $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$, H_2O/OH^-.

Le solvant N-méthylacétamide (NMA), souvent considéré comme un polymère liquide [1], constitue un modèle du milieu peptidique au sein duquel se déroulent de nombreux processus biologiques. Il est d'autre part, susceptible de donner des associations complexes du type transfert de charge, avec certains matériaux organiques ou minéraux tels que le brome [2]. Enfin ce solvant possède une constante diélectrique très élevée de 165,5 à 40°C; les complexes ioniques y seront donc beaucoup plus dissociés que dans l'eau ainsi que l'ont déjà montré de nombreuses données conductimétriques [[3], [4]].

Ces divers points d'intérêt nous ont conduits à aborder l'étude des propriétés du NMA en tant que solvant électrochimique, ainsi que l'étude des réactions dans ce milieu.

Peu de données publiées concernent l'électrochimie dans ce solvant; seules quelques déterminations polarographiques ont été effectuées [[5], [6]], ainsi que des mesures conductimétriques [[3], [4]].

Nous avons en conséquence d'abord porté notre attention sur la fixation et la détermination du potentiel chimique du proton dans ce milieu; ceci afin d'être en mesure d'étudier quantitativement les couplages entre réactions d'échange de protons et réactions d'échange d'électrons [7].

Dans la majeure partie des expériences décrites ci-après nous avons utilisé le NMA de provenance « Merck » contenant environ 1 % d'eau, à la température de 40°C. Cette eau provoque l'hydrolyse partielle du NMA en acétate de méthylammonium dont la concentration moyenne est de 5.10^{-3} M. L'électrolyte indifférent était le perchlorate de lithium, totalement ionisé à la concentration de 10^{-1} M. L'électrode de référence faisait intervenir le système $AgClO_4$, 10^{-1} M/Ag^+, système électrochimique dont nous avons vérifié la rapidité dans le NMA.

L'étude de la fixation et de la détermination du potentiel chimique du proton a été menée en utilisant les relevés de potentiel pris par une électrode à hydrogène plongeant dans une solution du couple échangeur de protons étudié. Pour chaque couple, nous nous sommes assurés que le potentiel à courant nul de cette électrode à hydrogène correspondait bien à un potentiel thermodynamiquement défini; ceci à partir du tracé des

courbes intensité-potentiel d'oxydoréduction de solutions du système H^+/H_2 à une électrode de platine platiné.

La figure 1 représente la courbe intensité-potentiel d'oxydo-réduction d'une solution contenant de l'hydrogène, de l'acide perchlorique et de l'acide acétique. L'hydrogène est oxydé au même potentiel, — 0,93 V, qu'intervient la réduction du proton associé à l'ion ClO_4^-. L'électrode à hydrogène, en présence du couple acide-base $HClO_4/ClO_4^-$ est donc bien indicatrice du pH du milieu. Vers — 1,3 V intervient la réduction du proton associé à l'anion $CH_3CO_2^-$ et à — 1,7 V la réduction de l'eau.

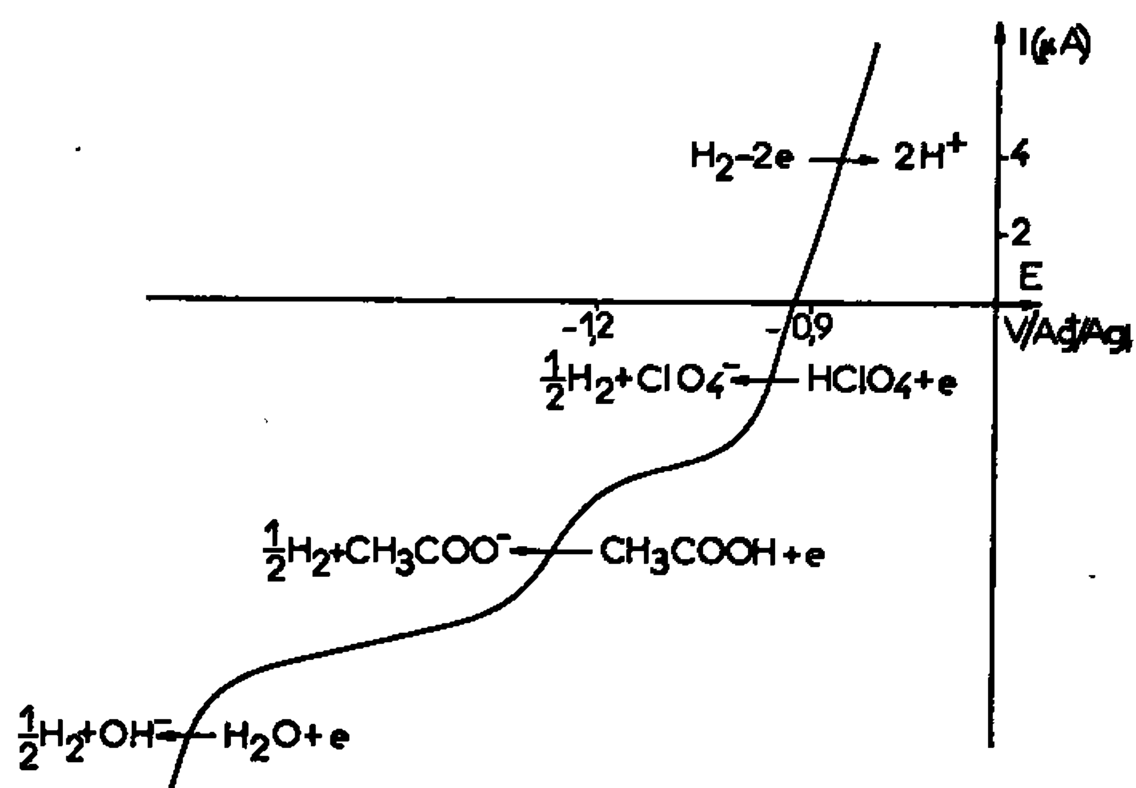


Fig. 1.

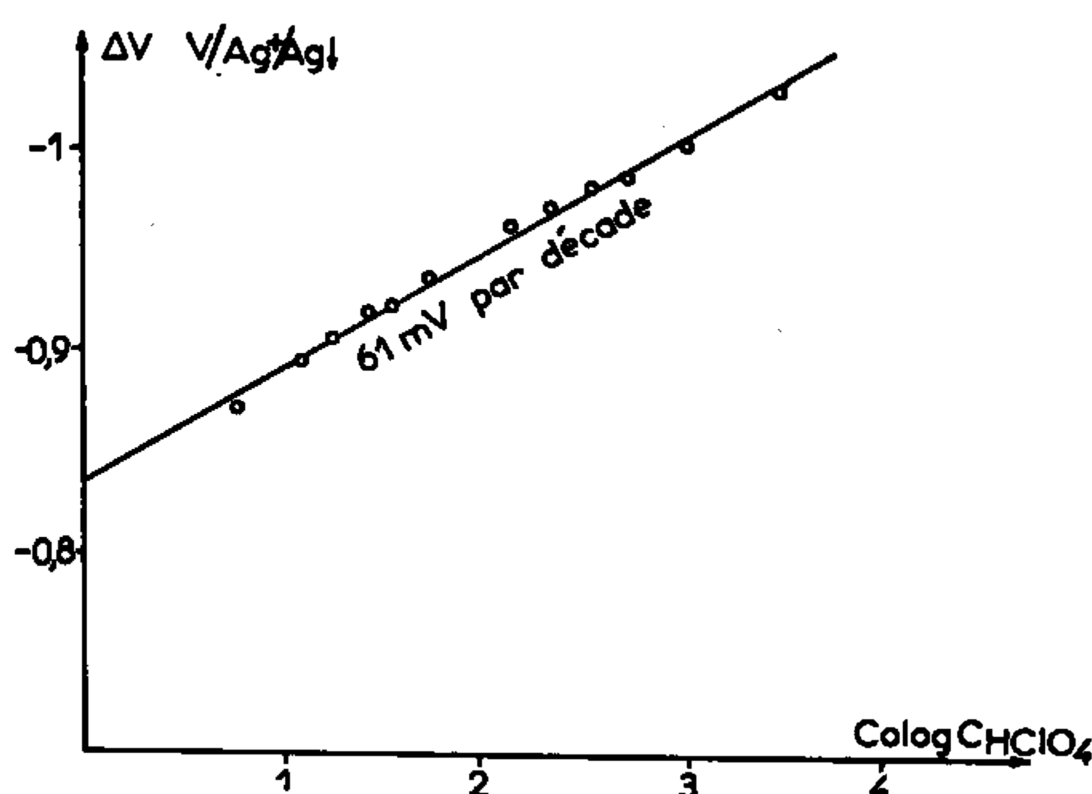


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe intensité-potentiel d'oxydo-réduction à une électrode de platine platiné d'une solution d'hydrogène, d'acide perchlorique et d'acide acétique dans le NMA rendu conducteur par $LiClO_4$, 10^{-1} M.

Fig. 2. — Variation du potentiel à courant nul de l'électrode à hydrogène avec le cologarithme de la concentration totale en $HClO_4$ en présence de $LiClO_4$, 10^{-1} M.

Dans le cas du couple $HClO_4/ClO_4^-$ la variation du potentiel à courant nul de l'électrode à hydrogène en fonction du logarithme de la concentration totale en $HClO_4$ à concentration constante de $LiClO_4$ est une droite de pente 61 mV par décade de concentration (*fig.* 2). Des résultats identiques quant à la pente de variation et quant aux potentiels relevés ont été observés en présence de perchlorates de sodium et de tétrabutylammonium. En outre, nous avons constaté que l'addition d'ions ClO_4^- à une solution de $HClO_4$ ne modifiait pas le potentiel à courant nul de l'électrode à hydrogène.

Ces résultats permettent de conclure que $HClO_4$ est un acide fort dans le NMA et que les trois perchlorates y sont totalement dissociés. Nous prendrons donc comme référence de pH dans le milieu celui correspondant à la valeur de potentiel, extrapolée du segment de droite précédent et correspondant ainsi à une concentration totale d'acide, complètement dissocié, égale à 1 mole/l. Ce potentiel est de — 0,840 V par rapport à notre système de référence.

Les figures 3 et 4 décrivent le fonctionnement de l'électrode à hydrogène en présence du couple acide-base CH_3COOH/CH_3COO^-. Ici encore le relevé du potentiel pris par cette électrode constitue une méthode de mesure du pH de la solution. Les valeurs de potentiels mesurés pour des concentrations égales de l'acide et de la base conjuguée sont les mêmes quelle que soit la nature du cation (Na^+, Li^+, NBu_4^+, K^+) associé à l'anion CH_3COO^-.

Ces divers acétates sont donc également dissociés dans le NMA. Le pKa de l'acide acétique déterminé par mesure du potentiel à courant nul de

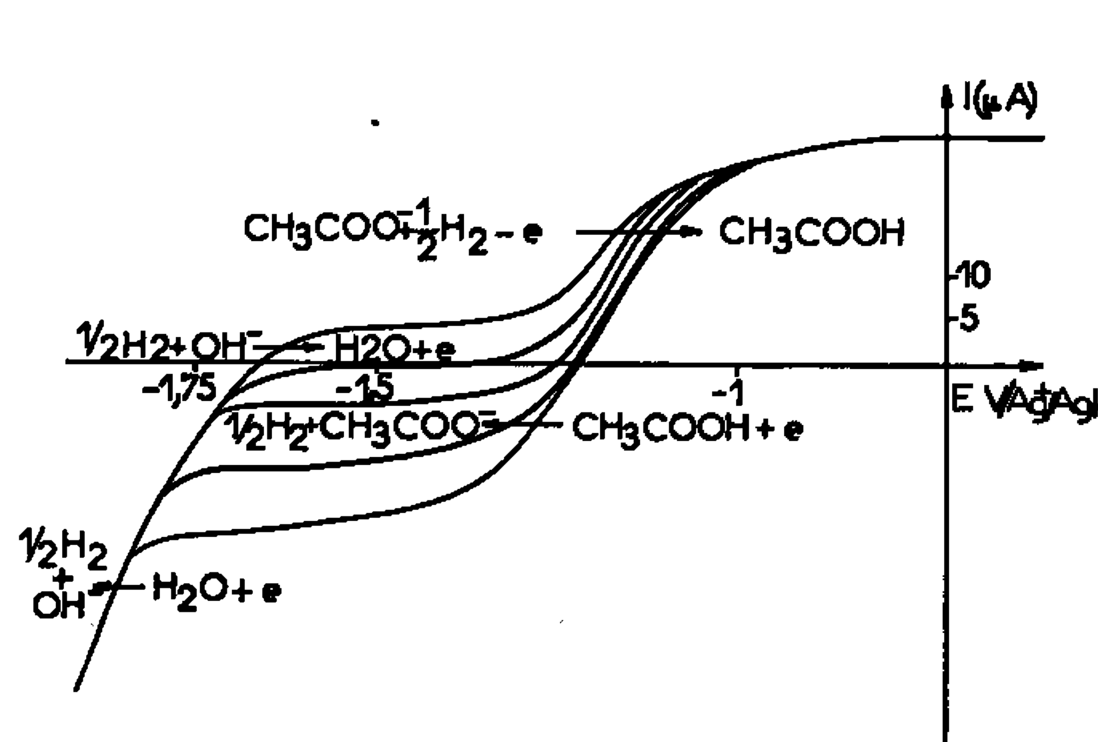


Fig. 3.

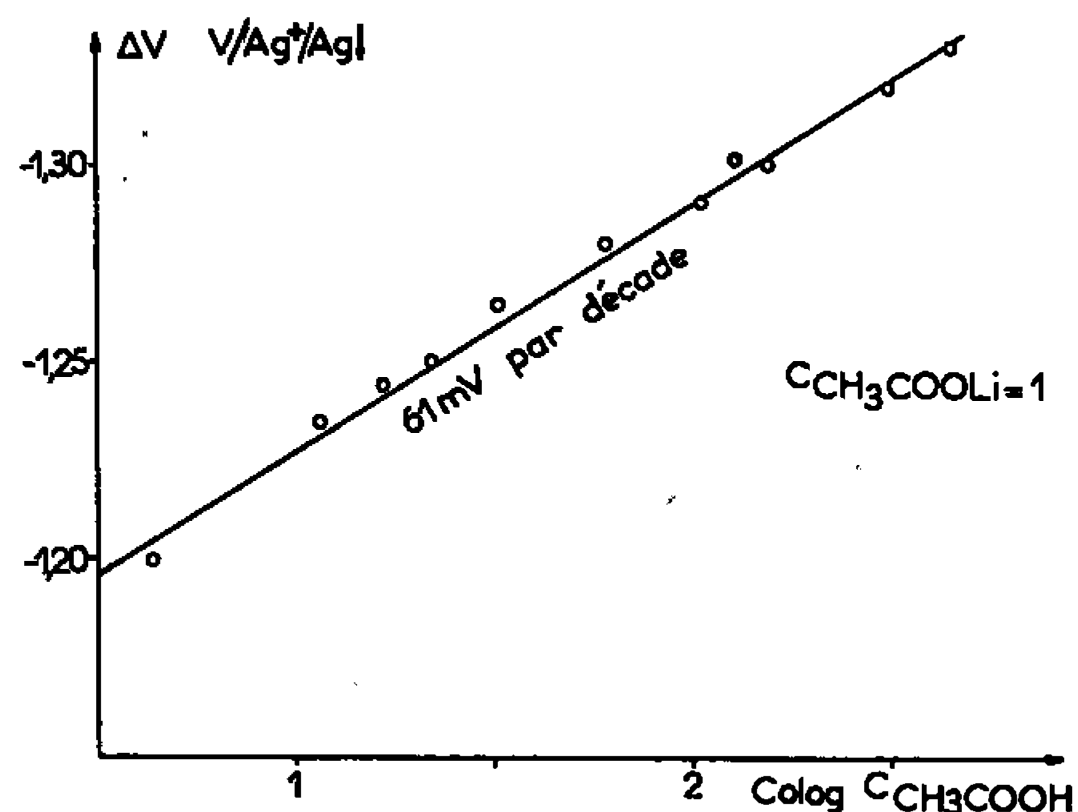


Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes intensité-potentiel d'oxydo-réduction à une électrode de platine platiné d'une solution contenant de l'hydrogène, de l'acétate de lithium, puis successivement de l'acide acétique et de l'hydroxyde de lithium.

Fig. 4. — Variation du potentiel à courant nul de l'électrode à hydrogène avec le cologarithme de la concentration totale en acide acétique à concentration constante d'acétate de lithium.

l'électrode à hydrogène plongeant dans une solution de NMA contenant des quantités initiales égales de CH_3COOH et de CH_3COO^- est de 6,2, en assez bon accord avec la valeur obtenue par des mesures conductimétriques (8).

L'électrode à hydrogène en présence des couples H_2O/OH^- (*fig.* 3) est encore indicatrice du pH du milieu. Des mesures et des raisonnements analogues à ceux décrits précédemment permettent de montrer que les hydroxydes de sodium, tétrabutylammonium et de lithium sont totalement dissociés. Le pKa du couple H_2O/OH^- est d'environ 15.

L'électrode à hydrogène est enfin indicatrice du pH en présence de couple du type YH^+/Y tel le couple ion méthylammonium/méthylamine dont le pKa est de 10 dans le NMA.

Ces premiers résultats concernant la thermodynamique de l'échange de H^+ dans le solvant NMA constituent le préalable indispensable à l'étude que nous envisageons d'effectuer dans ce solvant, des couplages entre réactions de transfert d'électrons et de transfert de protons (7).

Il apparaît en outre que le NMA industriel est en fait constitué d'une solution en quantités équimoléculaires, d'un acide faible, d'une base faible, d'eau, laquelle est susceptible de générer par hydrolyse du solvant, des quantités faibles des deux produits précédents.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) L. A. KNECHT et I. M. KOLTHOFF, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 195.
(2) S. SIBILLE, L. T. YU, J. PÉRICHON et R. BUVET, (à paraître).
(3) G. P. JOHARI et P. H. TEWARI, *J. Electrochem.*, 69, 1965, p. 3167.
(4) L. R. DAWSON, J. W. VAUGHN, G. R. LESTER, M. E. PRUITT et P. G. SEARS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 278.
(5) L. A. KNECHT, *Dissertation Abstracts*, 20, 1959, p. 54.
(6) D. E. SELLERS et G. W. LEONARD, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 334.
(7) J. PÉRICHON, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1967.
(8) L. R. DAWSON, J. W. VAUGHN, M. E. PRUITT et ECKSTROM, *J. Phys. Chem.*, 66, 1963, p. 2684.

(*Laboratoire de Chimie générale de l'École Supérieure de Physique et Chimie industrielles et Laboratoire d'Énergétique électrochimique de la Faculté des Sciences de Paris, associés au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique du durcissement structural d'un acier inoxydable austéno-martensitique à transformation contrôlée.* Note (*) de MM. **Rinaldo Campos Soares**, **Barry Thomas** et **Guy Henry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Identification et analyse du composé intermétallique NiAl qui précipite au cours du vieillissement, dans la martensite et dans la ferrite δ d'un acier inoxydable austéno-martensitique à durcissement secondaire. Mise en évidence par diffraction électronique, dès le début du durcissement, des taches de surstructure qui indiquent l'existence d'un état ordonné.

L'acier que nous avons étudié a la composition chimique suivante (en %) : C, 0,082; Si, 0,74; Mn, 0,71; Cr, 14,90; Ni, 7,00; Mo, 2,14; Al, 1,05. Après un traitement de mise en solution à 1050°C (30 mn), suivi d'une trempe à l'eau, sa structure se compose de 86 % d'austénite et de 14 % de ferrite δ. Il subit alors un traitement à 950°C qui provoque, aux joints de grains de l'austénite et aux interfaces ferrite δ-matrice, une précipitation de carbure de chrome du type $M_{23}C_6$ (*fig.* 1). La déstabilisation de l'austénite qui en résulte, entraîne le déplacement vers une température plus élevée du point de transformation austénite-martensite (M_s se situe à 44°C). La transformation martensitique peut alors se produire au cours du refroidissement consécutif à ce traitement; elle est parachevée par un maintien de 8 h à — 80°C. La structure de l'acier comporte alors 78% de martensite, 14 % de ferrite δ et 8 % d'austénite résiduelle. La martensite est cubique; elle est stable thermiquement et ne se décompose pas au-dessous de 400°C. Elle peut durcir considérablement par revenu à partir de cette température dans un domaine qui s'étend jusqu'à 550°C ([1]).

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1. — Microfractographie de la rupture obtenue par choc à —196°C. Réplique avec extraction des précipités formés à 950°C, aux joints de grains de l'austénite et aux interfaces ferrite δ-matrice. On remarque les zones de clivage qui correspondent à la rupture de la ferrite δ.

Fig. 2. — Coupe micrographique après vieillissement à 550°C. Réplique avec extraction simultanée du composé intermétallique NiAl et du carbure de chrome dans un îlot de ferrite δ. Après attaque chimique.

Fig. 3. — Même échantillon que figure 2. Extraction sélective de NiAl dans la ferrite δ et dans la martensite. Après attaque potentiostatique au potentiel imposé de 1400 mV/H_2.

Fig. 4. — Même échantillon que figures 2 et 3. Extraction sélective du carbure de chrome dans la ferrite δ. Après attaque potentiostatique au potentiel imposé de —200 mV/H_2.



Fig. 1.		(G × 10 000)



Fig. 2.		(G × 23 000)

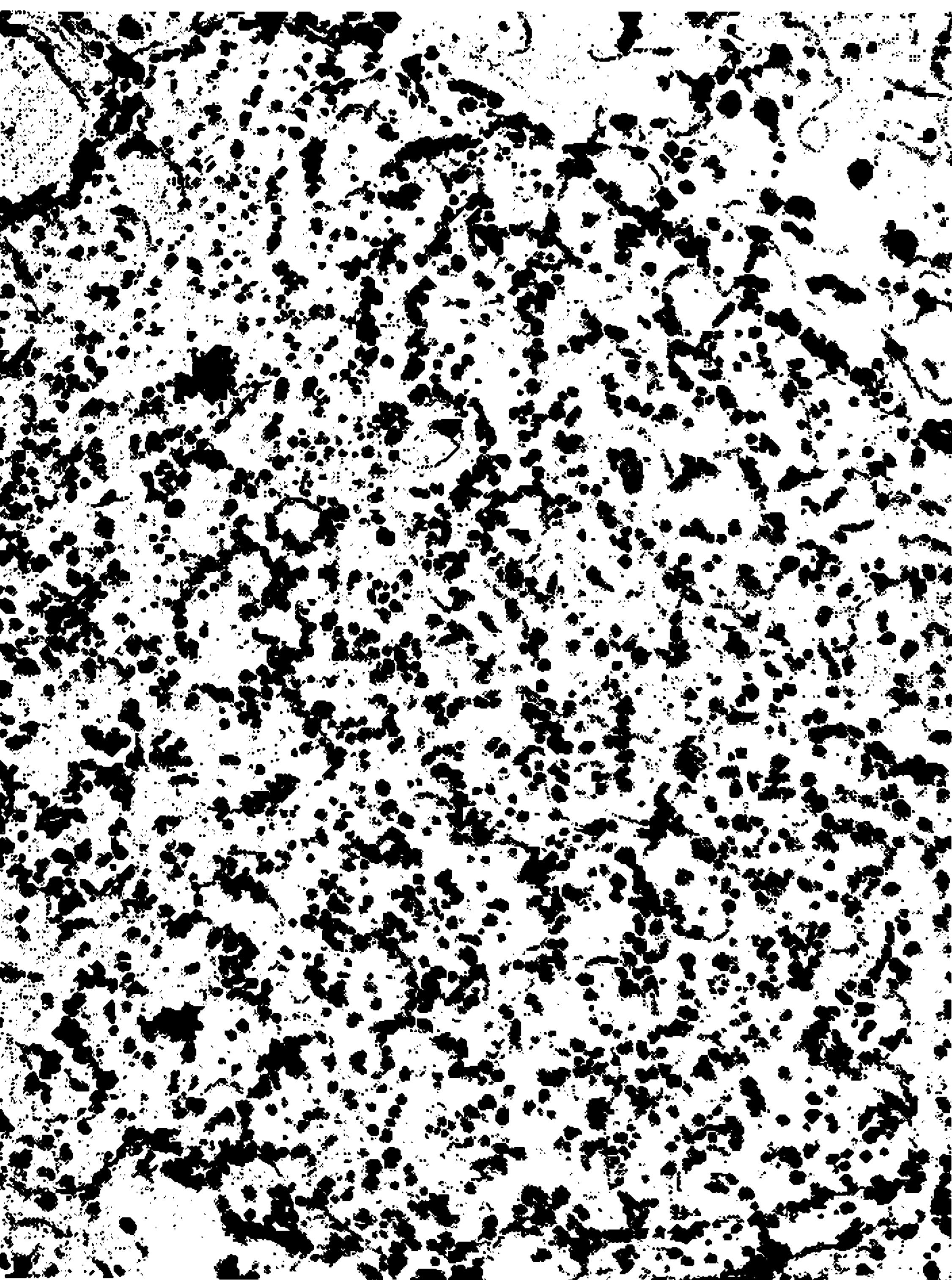


Fig. 3.		(G × 30 000)



Fig. 4.		(G × 10 000)

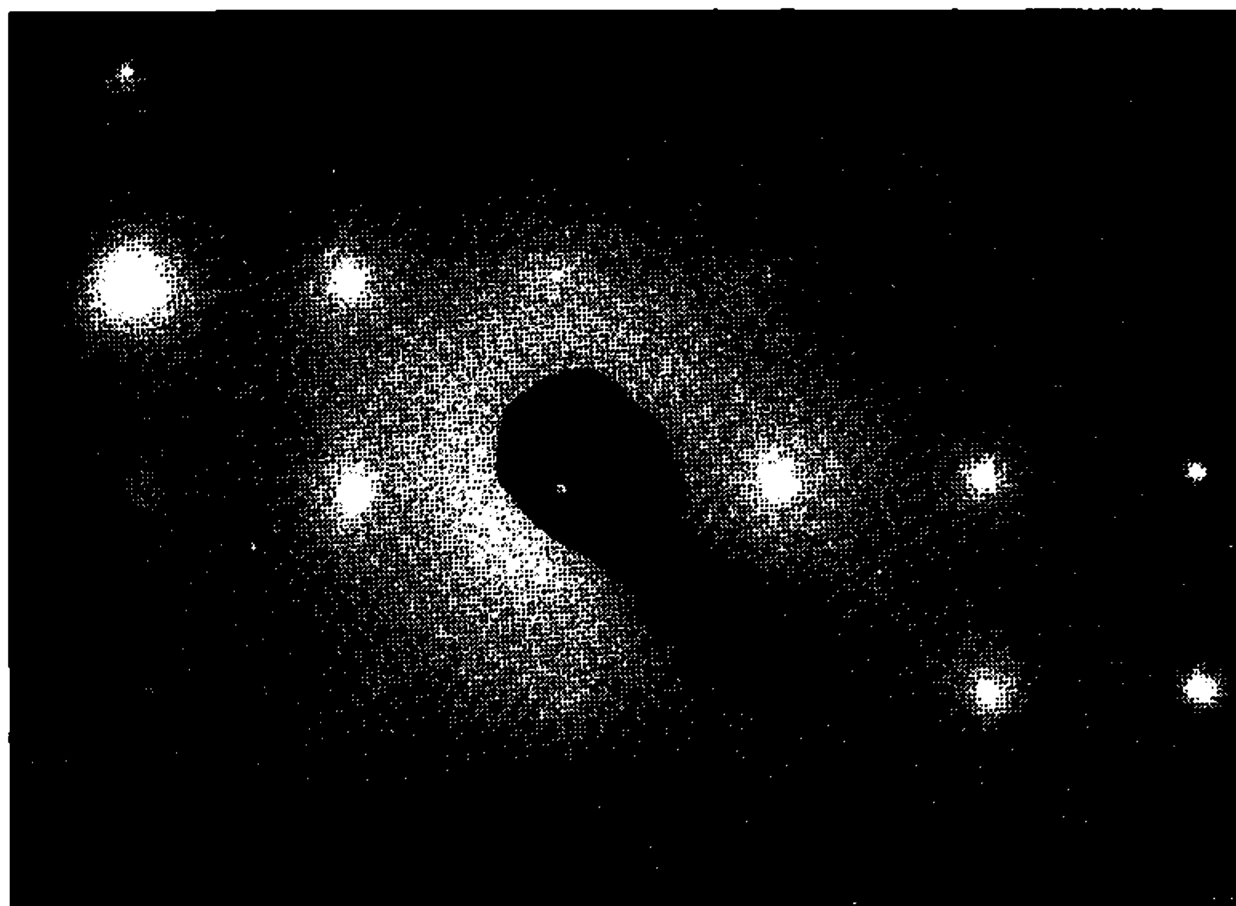


Fig. 5.

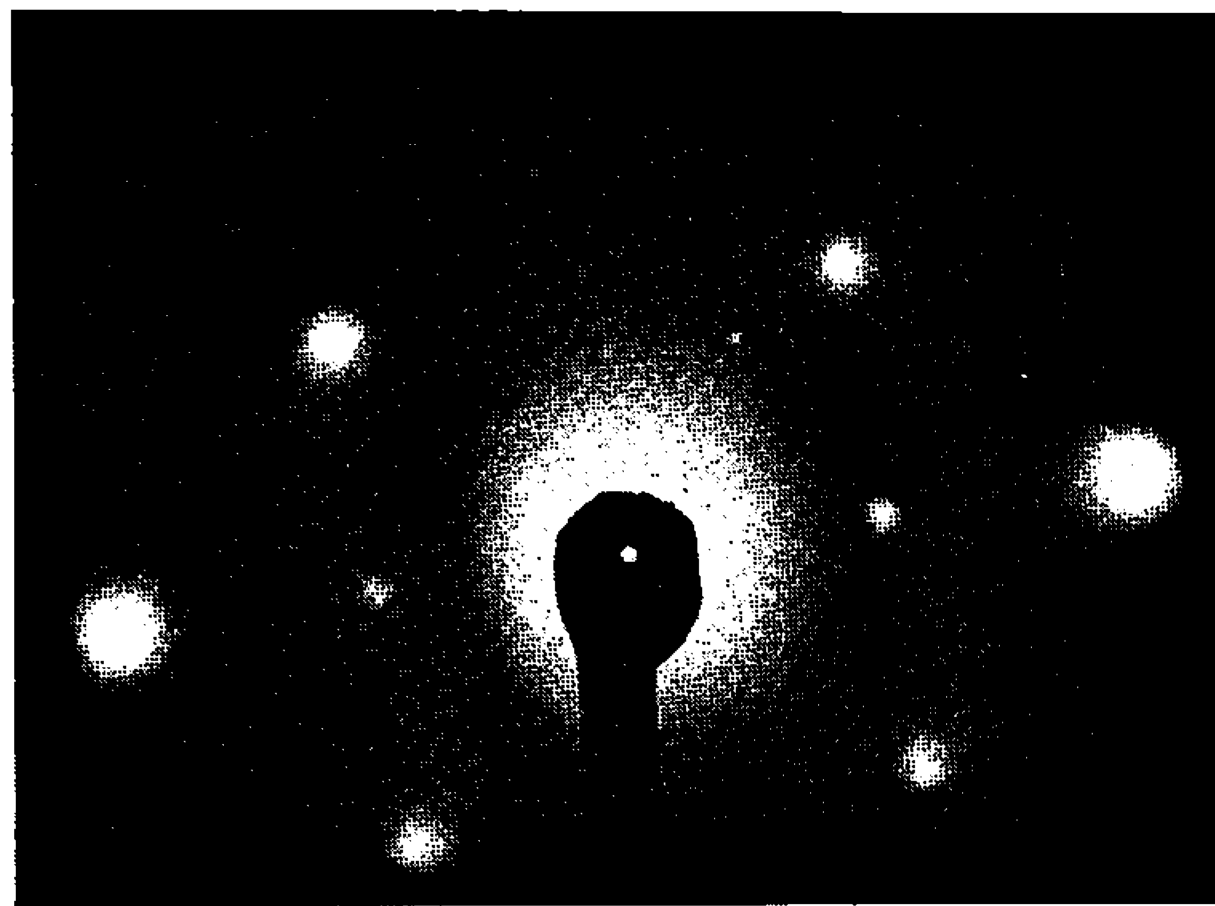


Fig. 6.



Fig. 7. (G × 150 000)



Fig. 8. (G × 150 000)

Planche II.

Fig. 5. — Diagramme de diffraction électronique obtenu à partir d'un échantillon vieilli 2 h à 510°C. Coupe (001). Angle d'inclinaison de la lame par rapport au faisceau d'électrons : —14°.

Fig. 6. — Diagramme de diffraction électronique obtenu à partir d'un échantillon vieilli 1000 h à 450°C. Coupe (001).

Fig. 7. — Image en fond clair d'un îlot de ferrite δ après vieillissement de 1000 h à 450°C.

Fig. 8. — Image en fond noir obtenue à partir d'une tache de surstructure d'après le diagramme de diffraction de la figure 6.

L'évolution de la structure en fonction des conditions du traitement de vieillissement a été étudiée au microscope électronique à partir de répliques et de lames minces; les examens ont permis de préciser les faits suivants :

— à 450°C, on observe la précipitation, dans la martensite et dans la ferrite δ, de très fines particules qui restent, quelle que soit la durée du maintien, d'une extrême finesse;

— à 510 et 550°C, après des maintiens respectifs de 32 et 8 h, un second type de précipité plus grossier apparaît dans la ferrite. A cette dernière température, les fins précipités coalescent rapidement; cette coalescence contribue, conjointement avec la réversion de la martensite, au survieillissement. La figure 2 montre dans une plage de ferrite δ, la présence simultanée des deux types de particules. L'utilisation de méthodes fines d'attaques sélectives au potentiostat et de répliques avec extraction permet d'étudier séparément chaque sorte de précipités (*fig.* 3 et 4) ([2]).

Quelles que soient les conditions de traitement thermique, les diagrammes de diffraction électronique obtenus à partir des fines particules — lorsque la densité de matière extraite est suffisante —, sont identiques; ils conduisent à l'identification du composé intermétallique NiAlβ de structure cubique centrée du type ClCs. Cette phase est aussi appelée ferrite ordonnée [([3]), ([4])] car elle présente toutes les raies de la ferrite avec en plus des raies supplémentaires de surstructure. Nous avons analysé ces fins précipités à l'aide du microanalyseur à sonde électronique. Après application d'un calcul de correction des effets de différence de numéro atomique, récemment développé ([5]), nous avons obtenu les rapports suivants :

$$\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Al}} = 1{,}98 \text{ sous } 30\,\mathrm{kV} \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Al}} = 2{,}38 \text{ sous } 20\,\mathrm{kV}.$$

Ces valeurs encadrent bien le rapport théorique correspondant à NiAl qui est de 2,176, ce qui vérifie le résultat obtenu. Ces analyses ont en

outre révélé dans le précipité la présence de chrome et de fer; elles conduisent à la formule (Ni, Fe, Cr) Al. Le traitement de durcissement optimal est de 2 h à 510°C. Dans cet état, les précipités, trop fins, ne peuvent être observés, ni sur répliques, ni sur lames minces; dans ce dernier cas, ils déforment très peu le réseau et leur facteur de structure est voisin de celui de la matrice. On sait que les taches de surstructure ne peuvent être mises en évidence par diffraction électronique qu'à condition que l'orientation du cristal soit convenable. Si par exemple sa direction [110] est perpendiculaire au faisceau incident, on pourra obtenir, en le faisant tourner autour de cette direction, les coupes suivantes du réseau

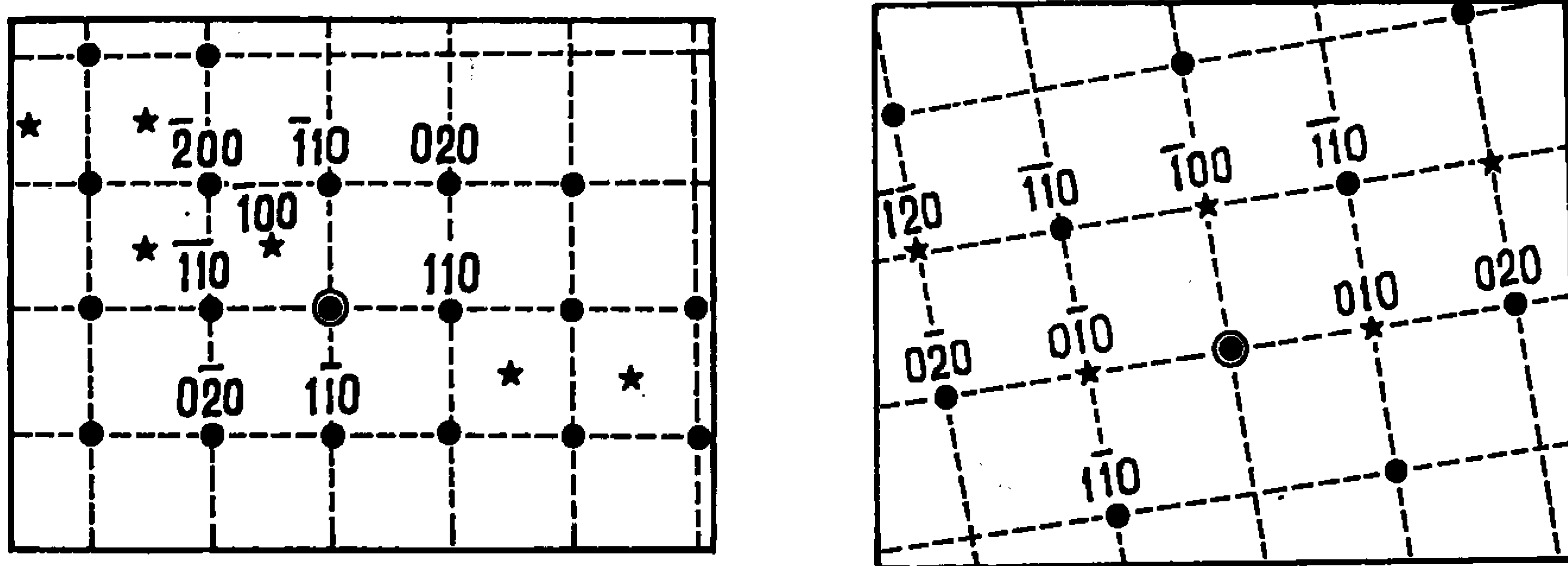


Fig. 9. — Représentation schématique du diagramme de diffraction de la figure 5.
Fig. 10. — Représentation schématique du diagramme de diffraction de la figure 6.
● Taches de la matrice.
★ Taches de surstructure.

réciproque : (001), ($\bar{1}12$), ($\bar{2}21$) et ($\bar{1}10$) qui feront apparaître successivement les taches de surstructure du type 100, $1\bar{1}1$, 201 et 102, 001 et 111. Nous avons réussi à mettre toutes ces taches en évidence dans le cas de l'échantillon traité 2 h à 510°C. La figure 5 montre un exemple des taches du type 100; elles sont assez diffuses, mais nettement perceptibles. Après un vieillissement de 1000 h à 450°C, elles deviennent très intenses (*fig.* 6). L'examen en fond clair des précipités qui sont à l'origine de ces taches, n'est pas toujours concluant (*fig.* 7), mais l'examen en fond noir permet de bien les caractériser (*fig.* 8); leur diamètre est compris entre 20 et 50 Å. Les figures 9 et 10 donnent la représentation schématique des diagrammes de diffraction électronique.

La mise en évidence, dès le début du vieillissement, des taches de surstructure indique l'existence d'un état ordonné. On peut supposer qu'à partir de la solution solide sursaturée, il y a d'abord formation de zones de Guinier-Preston avec une distribution ordonnée des atomes, puis lorsque la température ou la durée du maintien augmente, précipitation de la phase NiAl cohérente et ordonnée.

Les précipités correspondant au deuxième stade de décomposition de la ferrite δ contiennent du carbone, du chrome, du fer, du molybdène et du silicium. L'étude cristallographique détaillée de ce carbure fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) R. Campos Soares, G. Henry, H. Kaesche et G. Murry, Communication à la *Journée des Aciers spéciaux*, Toulouse, juin 1967.

(2) R. Campos Soares, J. Voeltzel et G. Henry, Communication au *Colloque de la Société française de Microscopie électronique*, Bruxelles, mai 1967.

(3) H. L. Marcus, J. N. Peistrup et M. E. Fine, *Trans. A. S. M.*, 58, 1965, p. 176-182.

(4) H. C. Burnett, R. H. Duff et H. C. Vacher, *J. Res. N.B.S.*, 66 C, avril-juin 1962, p. 113.

(5) J. Philibert et R. Tixier, *Brit. J. Appl. Phys.* (à paraître).

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
185, *rue Président Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur le traitement thermomagnétique des aimants permanents*. Note (*) de MM. **Ghislain Bégin** et **Arthur Dubé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les alliages de type Alnico utilisés dans la fabrication d'aimants permanents sont généralement soumis à des traitements thermomagnétiques qui leur confèrent des propriétés magnétiques remarquables.

Durant ces traitements, une transformation spinodale de type $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ s'effectue en présence d'un champ magnétique. On admet que ce dernier produit une orientation préférentielle des précipités ainsi formés et qu'une anisotropie magnétique est alors induite, augmentant considérablement les propriétés magnétiques dans la direction selon laquelle le champ magnétique était appliqué.

Cahn [1] a montré comment la morphologie que présente un système dans lequel s'effectue une décomposition spinodale était affectée par l'aimantation de la phase mère. En effet, si cette dernière est ferromagnétique, il existe alors une anisotropie d'origine magnétostatique qui, dans certaines conditions, freine la croissance des ondes de concentration dont les vecteurs d'ondes sont parallèles à la direction de l'aimantation. Par exemple, dans le cas où cette direction est $\langle 100 \rangle$, seulement les ondes $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ se développeront et donneront alors naissance à des bâtonnets orientés selon la direction $\langle 100 \rangle$.

Les observations expérimentales confirment bien cette théorie lorsque les décompositions sont effectuées en présence d'un champ magnétique. D'autre part, on sait que même en l'absence d'un champ magnétique et toujours selon la théorie de Cahn une orientation préférentielle des précipités devrait se produire. En effet, il existe des domaines de Weiss dans la phase mère et à l'intérieur de ces domaines l'aimantation devrait produire un allongement des précipités dans la direction de l'aimantation. De plus, la morphologie devrait changer abruptement lorsqu'on se déplace à travers une paroi de domaines.

Dans le but de confirmer ces idées, nous avons étudié à l'aide de la technique de de Vos [2] les morphologies obtenues dans le triconal χ (Alnico 8) après des décompositions spinodales effectuées en l'absence de champ magnétique à 840°C pendant 3 h. Nous montrons à la figure 1 un exemple de morphologies où l'alignement des précipités est quasi parfait. Toutefois, la situation n'est pas toujours aussi simple puisqu'en une autre position

du même échantillon on observe des morphologies plus complexes (*fig.* 2). On y remarque dans le grain A un alignement préférentiel uniforme mais beaucoup moins parfait que dans le cas de la figure 1.

D'autre part, dans le grain B on distingue clairement deux régions. La première B′ où seule une famille de précipités prédomine. Toutefois, cet

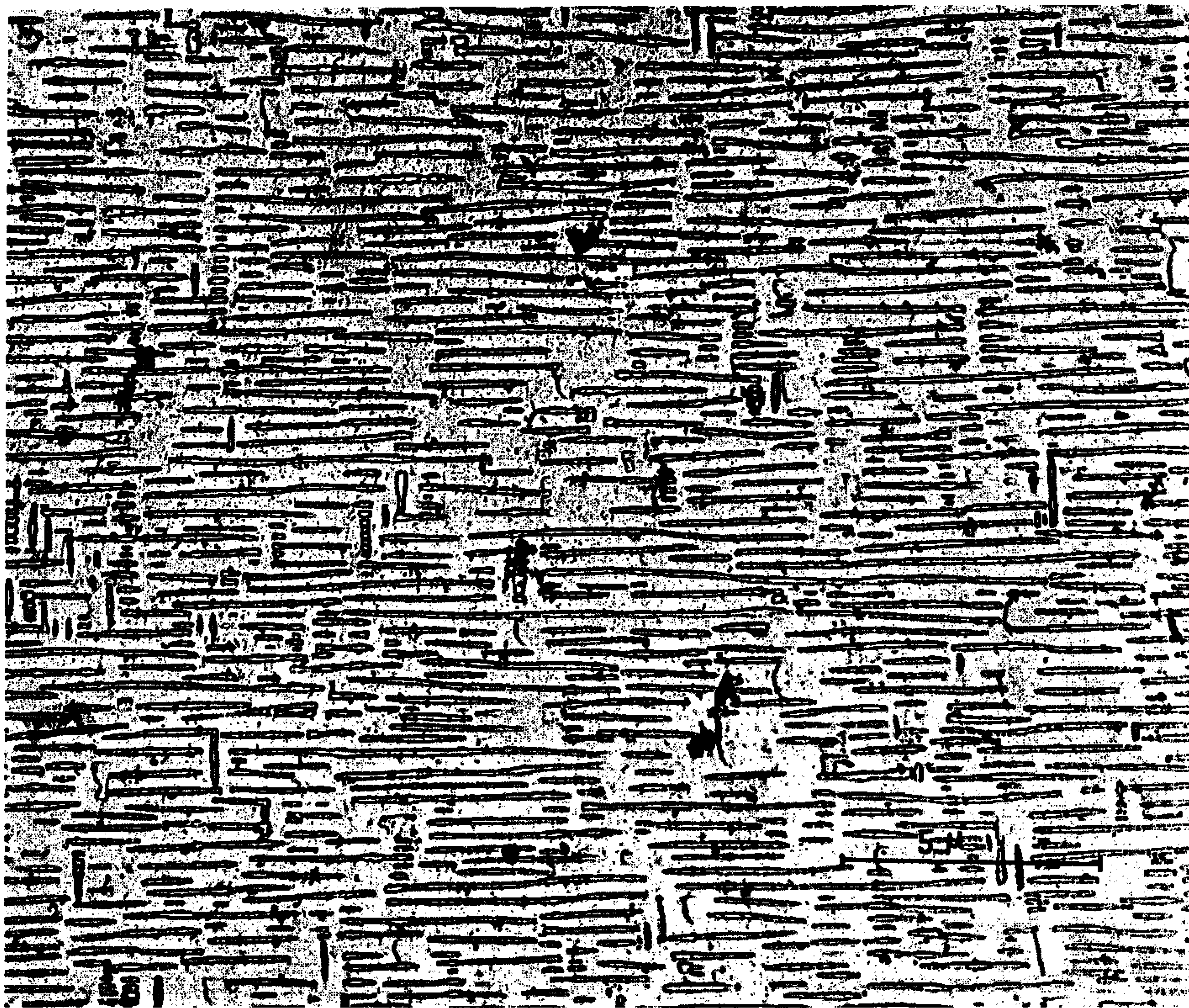


Fig. 1. — Micrographie électronique d'un Alnico 8 (Ticonal γ) montrant une orientation préférentielle marquée après un traitement isotherme à 840°C pendant 19 h en l'absence d'un champ magnétique.

alignement préférentiel ne couvre pas tout le grain jusqu'en B″; on observe au moins deux familles qui se sont développées avec des importances comparables. Nous croyons que la région de transition entre les régions B′ et B″ était précisément une paroi de domaines de Weiss dans la phase mère.

La situation peut donc varier considérablement d'un grain à l'autre et même à l'intérieur du même grain. Dans le cas de la figure 1, où l'orientation est quasi parfaite, nous croyons que l'aimantation à l'intérieur du domaine de Weiss était très voisine d'un axe ⟨ 100 ⟩. Toutefois, il se peut qu'à des températures élevées l'anisotropie magnétocristalline ne soit pas

suffisante pour assurer que toutes les directions d'aimantation soient parallèles à l'un ou l'autre des axes cubiques du cristal. Dans de tels cas, l'anisotropie élastique de la théorie de Cahn prédomine sur l'anisotropie d'origine magnétostatique et deux ou même trois familles d'ondes de concentrations peuvent alors se développer. C'est ce qui se produit à notre avis dans un

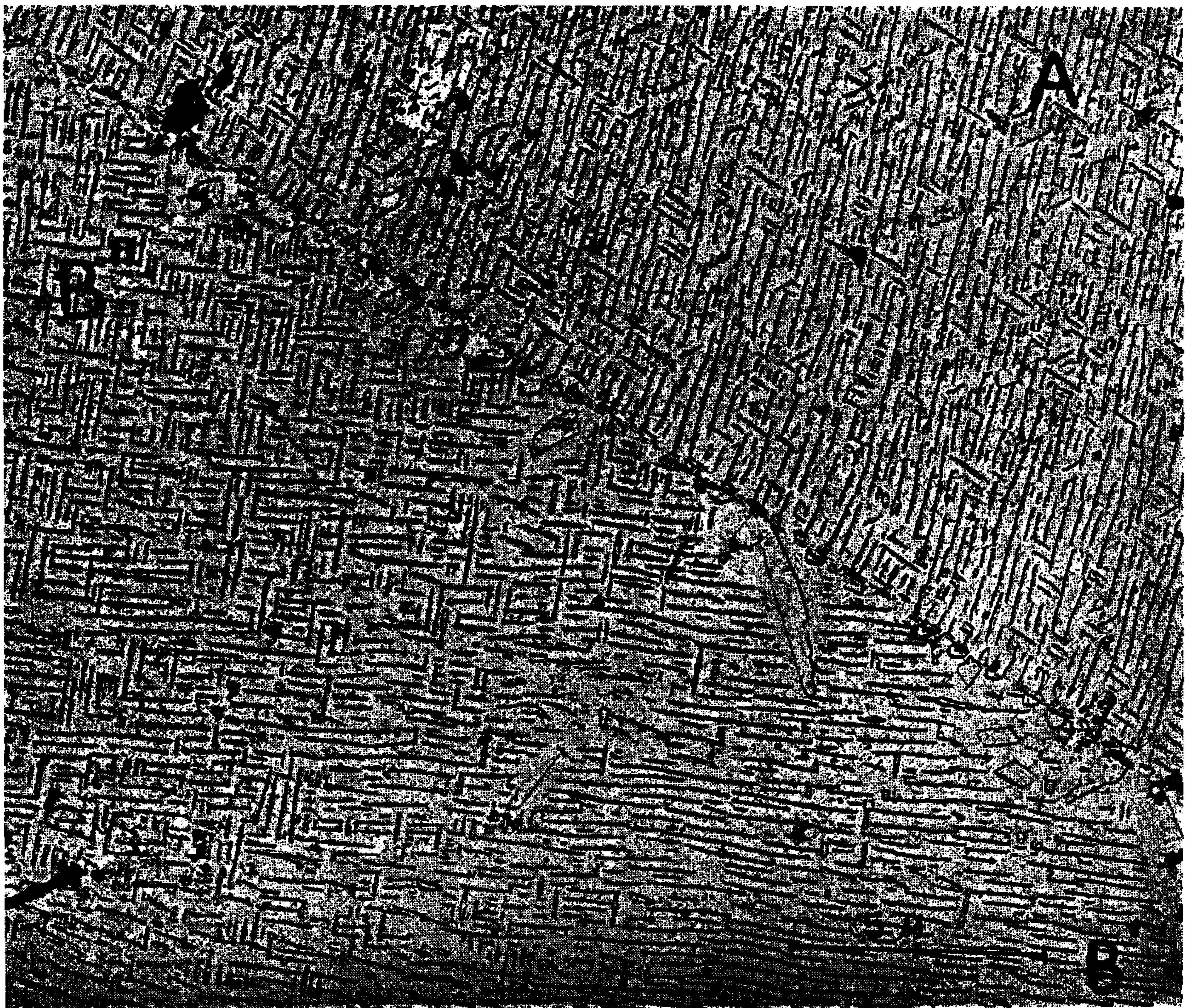


Fig. 2. — Micrographie électronique d'une autre plage du même échantillon que celui de la figure 1. On peut y remarquer deux types de morphologies à l'intérieur d'un même grain soit en B' et B".

grand nombre de cas et, en particulier, celui de la figure 2 où plusieurs ondes sont observées et où l'on peut déceler la transition morphologique associée à une paroi de domaines.

La technique utilisée ici peut donc devenir un outil intéressant pour l'étude des configurations de domaines dans les aimants permanents du type Ticonal ou Alnico.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) J. W. Cahn, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 3581.
(2) K. J. De Vos, *Philips Tech. Rev.*, 18, 1963, p. 405.

(*Université Laval, Faculté des Sciences, Cité Universitaire, Québec, Canada.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence du coefficient d'arrachement thermique superficiel de l'éprouvette de trempe sur son refroidissement dans un liquide vaporisable.* Note (*) de M. **Gérard Beck**, transmise par M. Georges Chaudron.

Il suffit de recouvrir la surface de l'éprouvette de trempe par un film d'une substance de coefficient d'arrachement thermique faible pour modifier considérablement sa loi de refroidissement et, en particulier, pour supprimer le régime de vaporisation en film (caléfaction) qui ralentit l'échange de chaleur.

Dans une Note précédente [1] nous avons défini et déterminé, dans le cas de la trempe d'une éprouvette métallique dans l'eau à 100°C, les deux températures L_i, limite inférieure et L_s, limite supérieure du domaine de transition qui sépare le domaine d'ébullition nucléée de l'eau du domaine

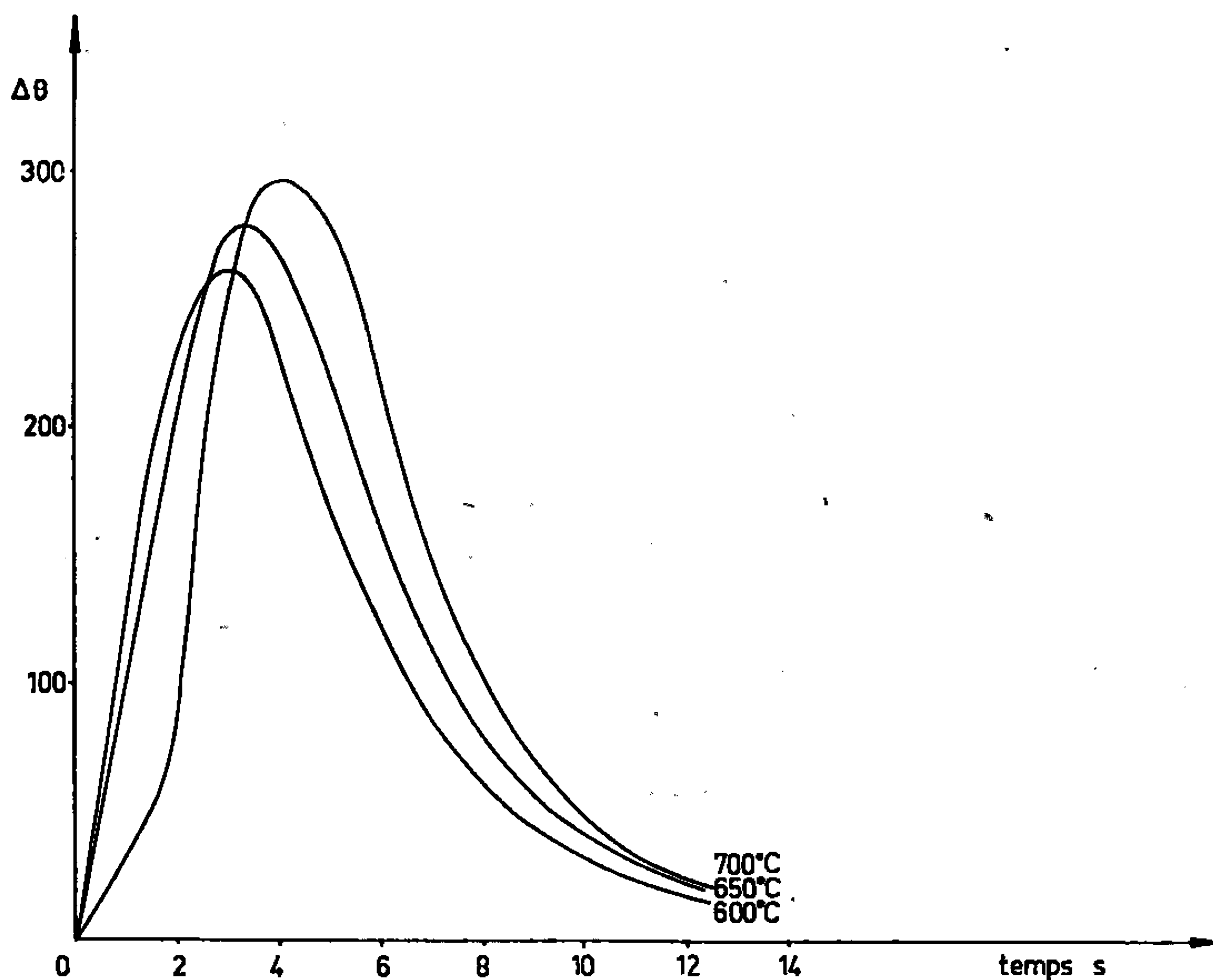


Fig. 1. — Variations, en fonction du temps, de l'écart de température entre le centre et un point situé à 1,5 mm de la surface d'une éprouvette cylindrique en nickel de $\Phi = 24$ mm et $h = 72$ mm, trempée dans l'eau à 20°C depuis $\theta_0 = 600$, 650 et 700°C.

de la vaporisation en film au contact de la paroi de l'éprouvette. Dans le cas de l'eau à 20°C, on peut faire la même détermination à condition d'opérer très rapidement de façon à s'affranchir de l'échauffement du liquide [1]. La figure 1 représente les courbes $\Delta\theta = f(t)$ obtenues [1] dans ces conditions. On voit que, dans le cas de l'eau à 20°C, on a, pour les températures initiales limites, $(\theta_0)_i = 650$°C et $(\theta_0)_s = 690$°C, ce qui donne, pour les températures de contact initial [1], $\theta_{ci} = L_i = 495$°C et $\theta_{ci} = L_s = 512$°C au lieu de 190 et 210°C pour l'eau à 100°C.

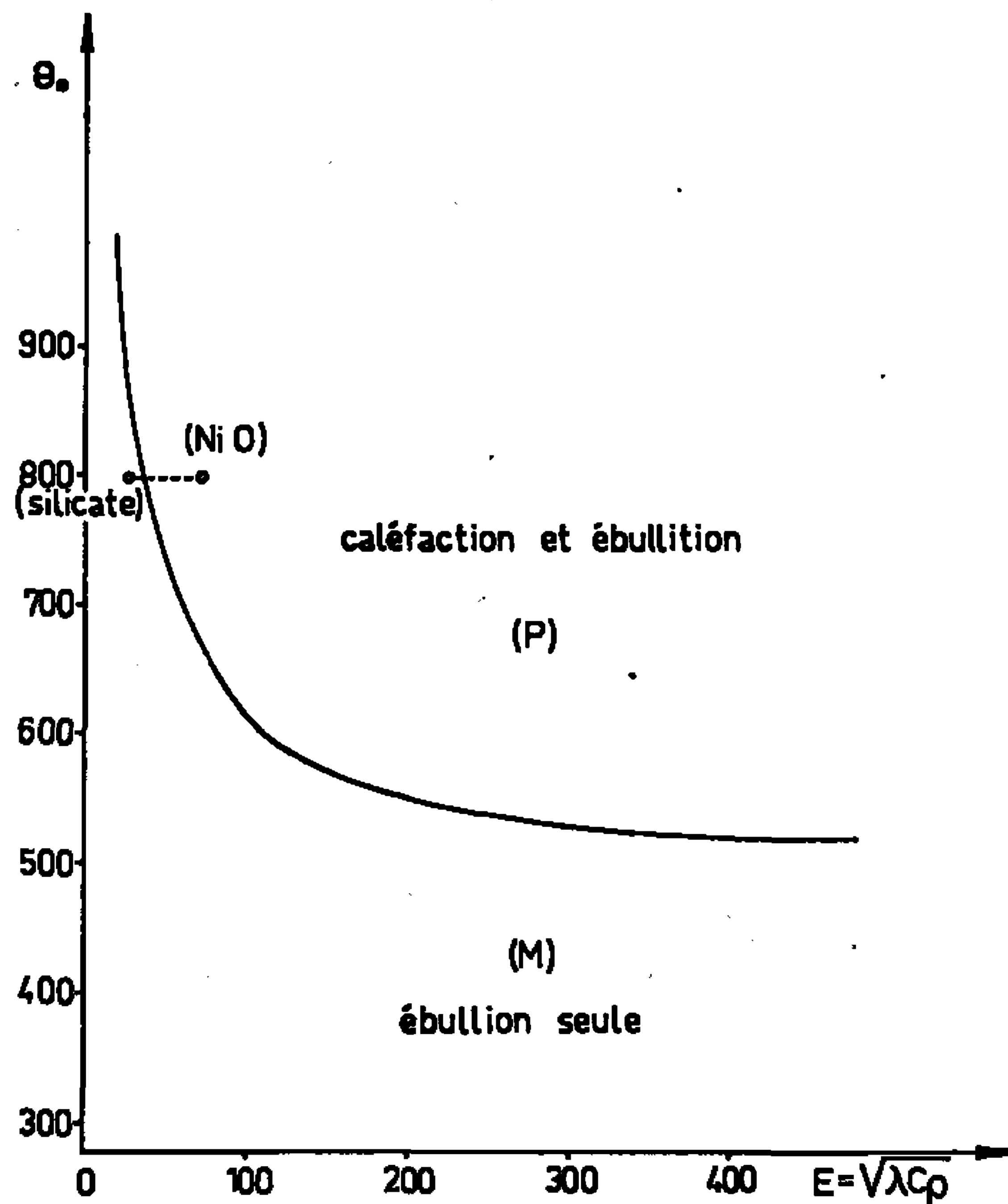


Fig. 2. — Relation entre la température limite de trempe sans caléfaction et le coefficient d'arrachement thermique $\sqrt{\lambda C \rho}$ de la surface d'une éprouvette trempée dans l'eau à 20°C.

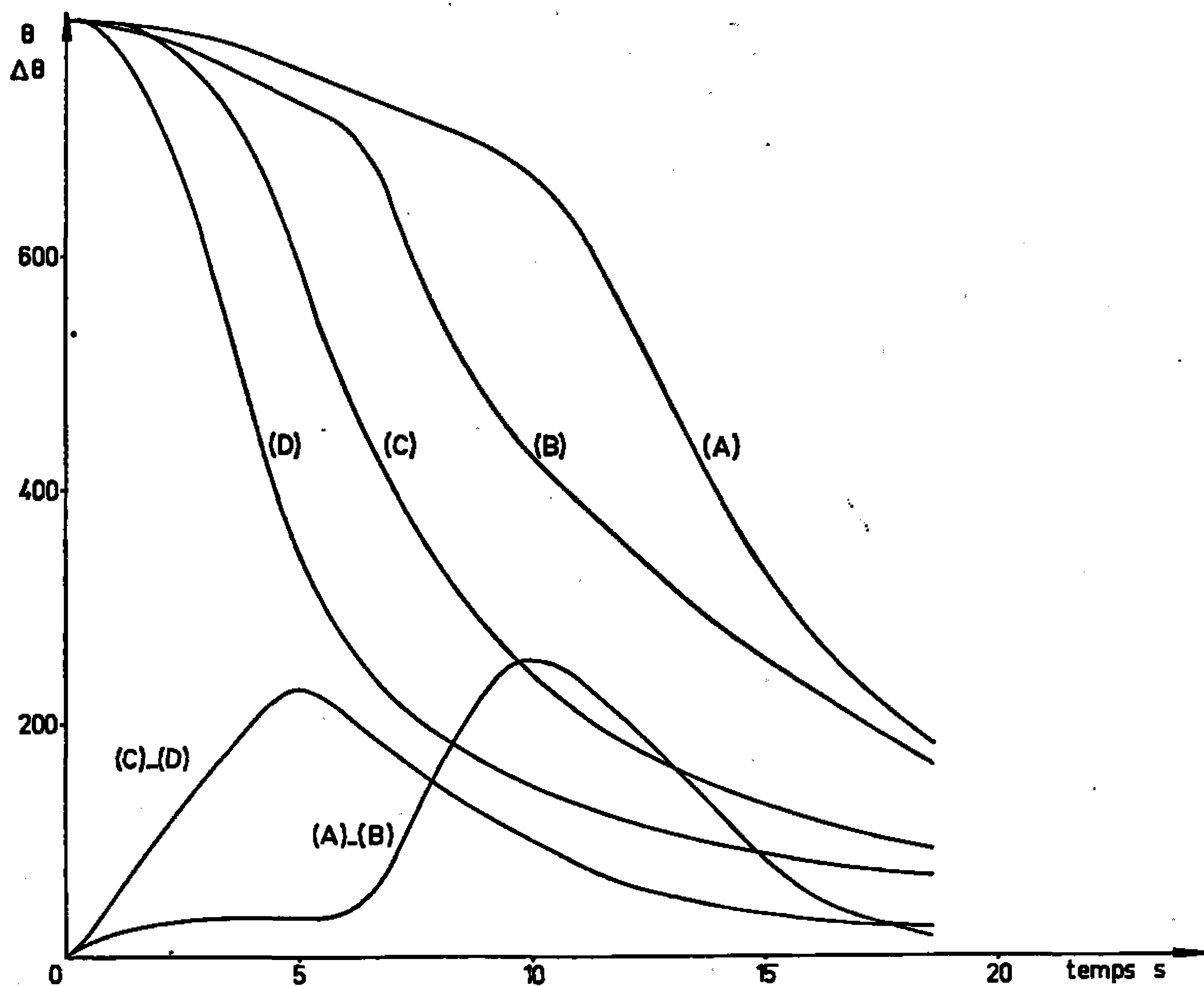


Fig. 3. — Trempe d'une éprouvette cylindrique en nickel, de $\Phi = 24$ mm et $h = 72$ mm, dans l'eau à 20°C.

(A) Température θ_A au centre, (B) température θ_B en un point situé à 1,5 mm de la la surface pour l'éprouvette non enrobée.

(C) Température au centre θ_C, (D) température θ_D en un point situé à 1,5 mm de la surface pour l'éprouvette enrobée d'un film de silicate de sodium de 10 μ d'épaisseur.

(A)-(B) et (C)-(D) sont les différences de température $\Delta\theta = \theta_A - \theta_B$ et $\Delta\theta = \theta_C - \theta_D$.

A partir de la valeur $L_i = 495°C$ nous traçons la courbe de la figure 2 qui donne la température maximale θ_0 de trempe sans caléfaction pour les différentes valeurs possibles du coefficient d'arrachement thermique $E = \sqrt{\lambda C \rho}$ de la surface de l'éprouvette.

Le procédé de détermination de cette courbe a été donné dans une Note précédente [1]. On voit qu'on peut tremper sans risque de caléfaction à partir d'une température initiale θ_0 d'autant plus élevée que la surface présente une valeur plus faible de E.

Les courbes (A), (B) et (A)-(B) de la figure 3 représentent les variations (A) de la température θ_A au centre, (B) de la température θ_B en un point

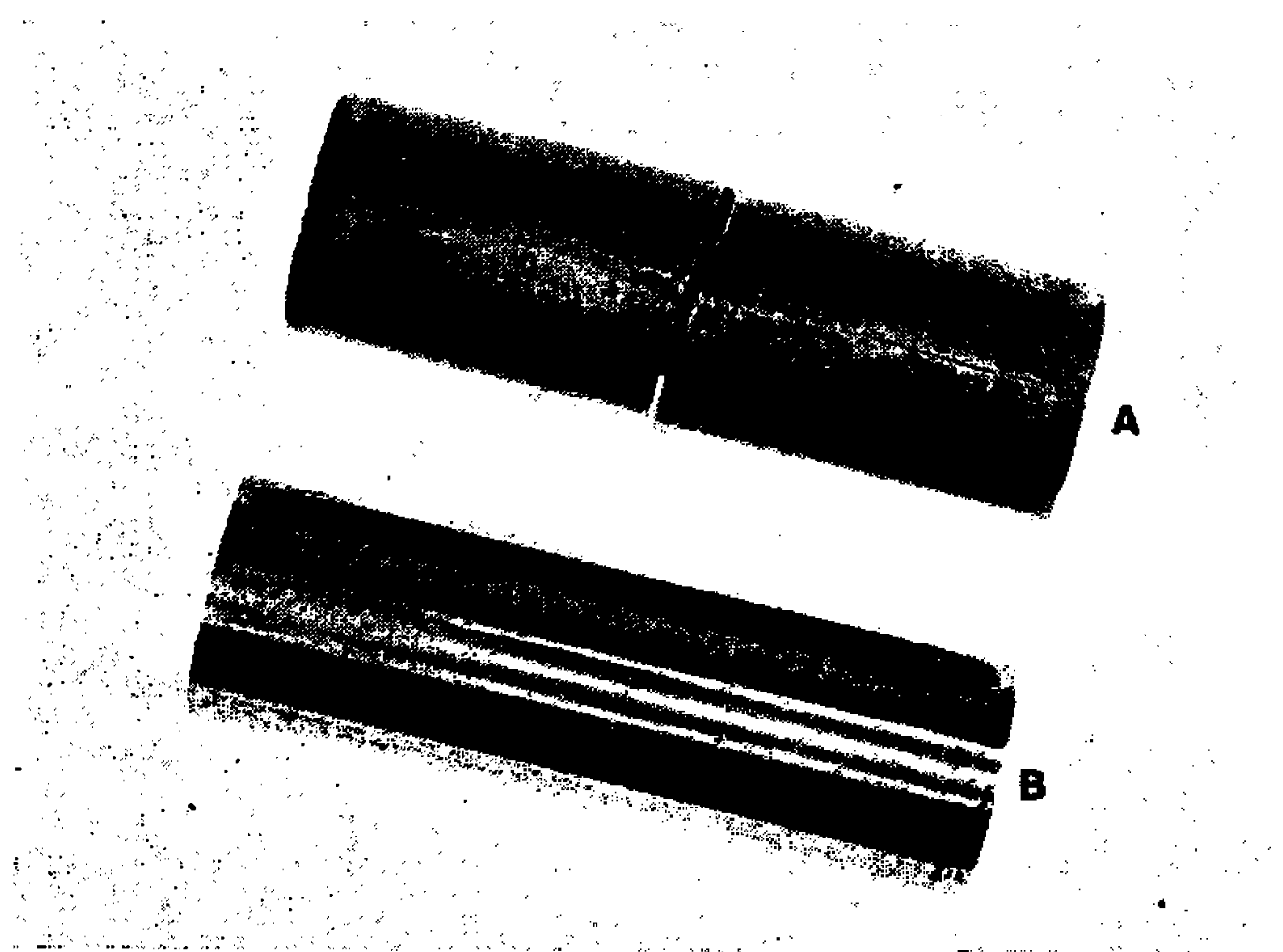


Fig. 4. — Comparaison entre deux éprouvettes cylindriques en acier à 1 % de carbone et 1,5 % de chrome (Φ = 18 mm, h = 60 mm) trempées depuis 850°C dans l'eau à 20°C.

(A) Éprouvette témoin présentant deux tapures apparues quelques heures après trempe, à partir d'une empreinte de dureté.

(B) Éprouvette enrobée d'un film de silicate de sodium de 10 μ d'épaisseur, intacte malgré les mesures de dureté.

situé à 1,5 mm de la surface, (A)-(B) de la différence $\Delta\theta = \theta_A - \theta_B$, enregistrées au cours de la trempe dans l'eau à 20°C d'une éprouvette cylindrique (Φ = 24 mm, h = 72 mm) de nickel recouverte d'oxyde NiO de coefficient $E = 74$ kcal.m^{-2}.°C^{-1}.h$^{-1/2}$. Le refroidissement est de type P [selon Bigot [2]] comme le montre la courbe (A)-(B) de la figure 3 : son point représentatif sur la figure 2 se trouve bien dans le domaine P (caléfaction suivie d'ébullition).

La figure 2 montre que pour supprimer la caléfaction sans modifier la température initiale de trempe $\theta_0 = 800°C$ ni la température de l'eau (20°C) il faudrait conférer à la surface de l'éprouvette un coefficient $E \leq 38$ kcal.m^{-2}.°C^{-1}.h$^{-1/2}$. Le silicate de sodium de coefficient $E = 30$ kcal.m^{-2}.°C^{-1}.h$^{-1/2}$ remplit cette condition. Les courbes (C), (D) et surtout (C)-(D) de la figure 3 confirment la suppression de la

caléfaction. Cela constitue une vérification expérimentale nouvelle de la validité des hypothèses que nous avons émises dans une Note précédente (³).

La figure 3 montre que, bien que l'éprouvette enrobée de silicate se refroidisse plus vite que l'éprouvette recouverte de NiO, l'écart de température maximal $\Delta\theta = 225^{\circ}C$ [courbe (C)-(D)] qu'elle subit est plus faible que celui que supporte cette dernière $\Delta\theta = 250^{\circ}C$ [courbe (A)-(B)]. Cette différence paraît relativement faible. Elle suffit cependant pour éviter les tapures de trempe ou les déformations lorsqu'on remplace l'éprouvette de nickel par des échantillons d'acier (*fig.* 4). Des mesures de dureté Vickers donnent une valeur uniforme de 800 kg/mm² pour l'éprouvette enrobée. Dans l'éprouvette non enrobée la dureté varie d'environ 800 kg/m² aux extrémités à 740 kg/mm² au centre.

Nous avons montré qu'en modifiant les propriétés superficielles de l'éprouvette de trempe on peut accélérer son refroidissement sans augmenter les contraintes auxquelles elle est soumise.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(¹) G. BECK, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.
(²) R. BIGOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 162.
(³) G. BECK, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 713.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C.N.R.S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude quantitative de l'influence de la formation et de la décomposition des carbures de revenu à basse température sur la graphitisation, à 530°C, d'un alliage ternaire* Fe-C-Si *ayant subi une trempe martensitique.* Note (*) de MM. **Abderrahman Benabderrazik** et **René Faivre**, transmise par M. Georges Chaudron.

La formation et la décomposition du carbure ε accroît considérablement le nombre de germes de graphitisation. Le carbure χ (ou de Hägg) a également une influence appréciable, bien que nettement plus faible.

P. Laurent et M. Ferry [(1), (2)], puis J. Pomey et ses collaborateurs [(3), (4), (5)] et, tout récemment, B. Jakovlev (6) ont montré que certaines fontes industrielles ayant subi une trempe martensitique graphitisent, à basse température, en donnant un graphite très fin si l'on a soin de les soumettre au préalable à un maintien isotherme prolongé dans un domaine de températures où le carbure ε et le carbure χ (ou de Hägg) se forment puis se transforment. L'originalité de notre travail réside dans les trois points suivants :

— nous avons opéré sur des alliages élaborés sous vide, au four à induction, à partir de fer, de carbone et de silicium aussi purs que possible;

— la teneur en austénite résiduelle de ces alliages est pratiquement négligeable parce qu'ils ont subi une trempe étagée 900°C → 0°C → — 196°C;

— nous avons effectué des numérations systématiques des particules de graphite formées, ce qui rend notre étude quantitative.

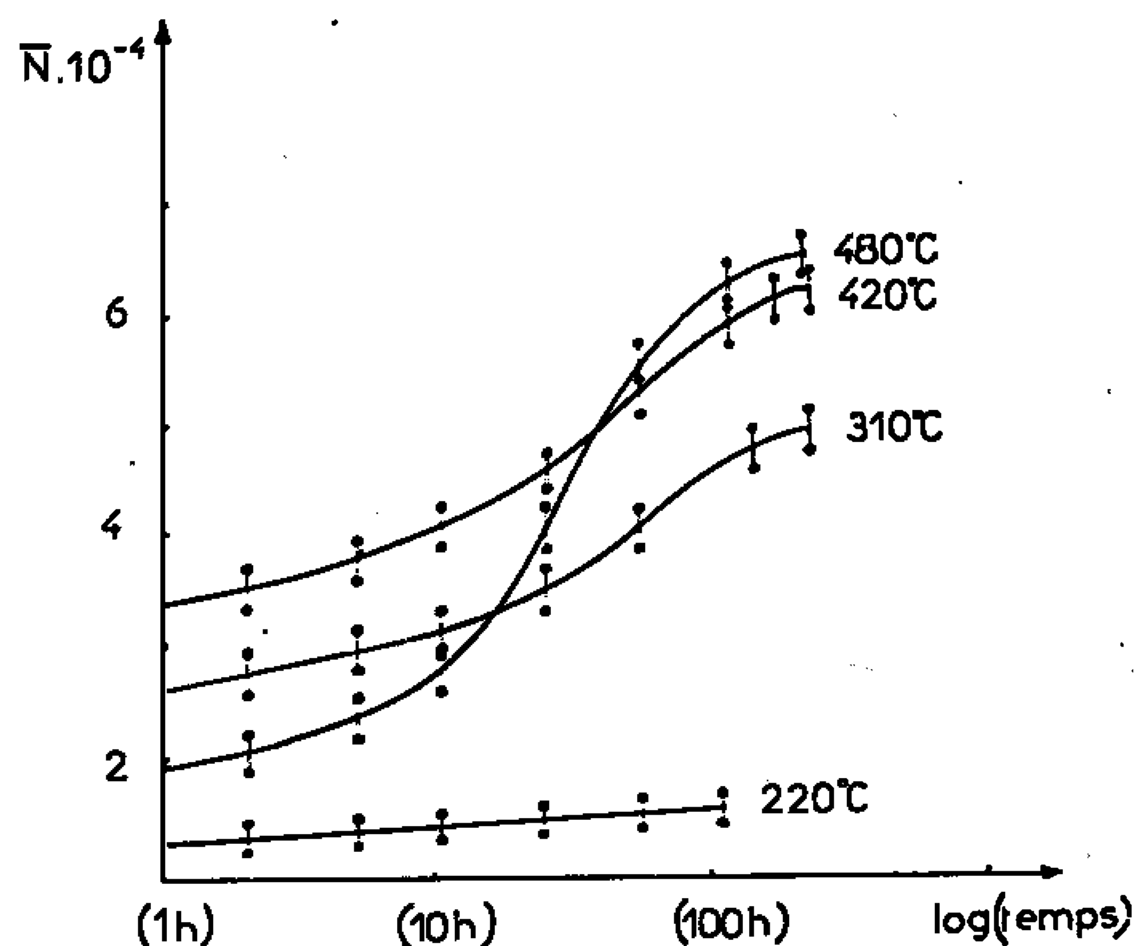
L'alliage étudié contient 1,18 % C et 1,9 % Si. Les impuretés majeures du fer ex-carbonyle employé sont : C, 400.10^{-6}; N_2, 220.10^{-6}; O_2, $2\,200.10^{-6}$. Le carbone est spectrographiquement pur et le silicium à 99,9 % Si. Le creuset de fusion est en pisé réfractaire contenant : Al_2O_3, 70 %; MgO, 29 %; SiO_2, 0,5 %; CaO, 0,5 %. La lingotière est en fonte. L'austénitisation à 900°C dure 20 mn et la trempe étagée de 900 à —196°C quelques secondes.

Les températures de formation et de transformation des carbures sont déterminées par dilatométrie en température croissante (300°C/h) [(7) à (10)], effectuée sous vide moléculaire, et contrôlées par microdiffraction des électrons (10). La numération des particules de graphite est réalisée au microscope métallographique au grossissement ×1000 dans le cas du carbone diffus (5) formé dans les alliages trempés et dans les alliages trempés et revenus et au grossissement ×200 pour le graphite grossier des alliages non trempés servant de témoins. L'erreur relative reste inférieure à ±2,5 % pour un comptage portant sur dix plages images de 81×81 mm². L'écart type σ_m est en effet de $0,685.10^3$ pour 10 déterminations donnant une valeur moyenne du nombre de particules par

millimètre carré, $\overline{N} = 35.10^3$. Si l'on prend un coefficient de tolérance [11], $t = 2,3$ correspondant à une probabilité de 0,95 pour qu'une valeur trouvée soit contenue à l'intérieur de l'intervalle de confiance, on obtient finalement

$$33,43.10^3 < \overline{N} < 36,57.10^3.$$

Les courbes de la figure 1 représentent les variations, en fonction de la durée de revenu à basse température, du nombre moyen $\overline{N}$ de particules de graphite formées, dans une surface de 1 mm², au cours du



Variations, en fonction de la durée du prérevenu à 220, 310 et 420°C, du nombre $\overline{N}$ par millimètre carré de germes de graphite actifs au cours du maintien de graphitisation de 78 h à 530°C. La courbe notée 480°C représente un phénomène de croissance par germination et développement simultanés du graphite.

maintien isotherme à 530°C d'échantillons trempés, puis revenus respectivement à 220°C, température de formation complète du carbure ε, 310°C, température de transformation complète $\varepsilon \rightarrow \chi$; 420°C, température de la transformation $\chi \rightarrow Fe_3C$ et 480°C, température de début de graphitisation pour l'alliage considéré. La durée du prérevenu à 220°C n'a pratiquement pas d'influence sur la graphitisation à 530°C. Par contre, les prétraitements à 310 et 420°C, prolongés au moins 15 h, accroissent considérablement le nombre de germes de graphite actifs à 530°C.

La courbe notée 480°C a l'allure sigmoïdale classique des courbes de croissance du graphite par germination et diffusion simultanées obtenues par dilatométrie isotherme. La microdiffraction des électrons confirme que la graphitisation est effective à cette température [10].

Le tableau I permet de comparer les nombres $\overline{N}$ de particules de graphite par millimètre carré qu'on obtient sur les alliages bruts de coulée ou

bruts de trempe et sur les alliages trempés et revenus aux températures remarquables que nous avons choisies.

TABLEAU I.

Influence de l'état de prétraitements thermiques de l'alliage sur le nombre $\bar{N}$ de germes de graphite (par millimètre carré) actifs au cours d'un maintien de 78 h à 530°C.

États de l'alliage.	Brut de coulée.	Trempé à 0°C.	Trempé à — 196°C.	Trempé à — 196°C puis maintenu 200 h à 220°C.	310°C.	420°C.
$\bar{N}$..........	0	1600 ± 50	13 000 ± 300	17 500 ± 450	50 000 ± 1200	62 500 ± 1500

On note une nette influence de l'état martensitique revenu à la température ordinaire, une grande influence de la décomposition du carbure ε (de 17 500 à 50 000) et une influence certaine, mais moindre, de la transformation du carbure χ. On peut penser que la décomposition des carbures de basse température libère des germes actifs de graphite.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

([1]) P. LAURENT et M. FERRY, *Rev. Métall.*, 48, n° 10, 1949, p. 695.
([2]) P. LAURENT et M. FERRY, *Fonderie*, 1958, n° 149, p. 249; n° 150, p. 319; n° 151, p. 351; n° 152, p. 421.
([3]) J. POMEY, A. VERAGEN et P. MATHON, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1495.
([4]) J. POMEY, A. VERAGEN et P. MATHON, *Le Génie civil*, 1955, p. 35.
([5]) J. POMEY, *Rev. Métall.*, 55, 1958, p. 638-649 et 725-747.
([6]) B. JAKOVLEV, *Journées d'Automne de la S. F. M.*, 1964, résumé n° 42.
([7]) P. FAU, R. BIGOT et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 171.
([8]) P. FAU et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1916.
([9]) P. FAU, *Thèses*, Nancy, 1966.
([10]) A. BENABDERRAZIK, *Thèses*, Nancy, 1966.
([11]) FISHER, *Statistical methods for Research workers*, 12e édit., p. 174, Oliver and Boyd, Edinburgh and London.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, Faculté des Sciences de Nancy, associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères thermostables possédant le motif phényl-2 quinazolone-4.* Note (*) de MM. **Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, présentée par M. Louis Néel.

On synthétise une bis-(phényl-2 benzoxazinone-4) qui est polycondensée sur des diamines aromatiques. Les poly-arylène-(aryl-2 quinazolone-4) obtenus sont des polymères filmogènes qui possèdent des propriétés mécaniques intéressantes et une remarquable stabilité thermique. A l'air, on n'observe pas de décomposition avant 425°C.

Par condensation de diamines aromatiques sur la bis-benzoxazinone méthylée en -2 (III), nous avions obtenu une série de polymères nouveaux, les polyarylène-(méthyl-2 quinazolone-4) [1].

Ces polymères présentaient, sans doute en raison de la substitution sur la chaîne latérale, la particularité pour des polymères thermostables, d'être solubles dans des solvants comme le *m*-crésol [1] ou l'alcool benzylique [2]. En examinant leur thermostabilité, nous avions constaté que ces polymères présentaient une grande différence de comportement en atmosphère inerte (début de décomposition : 425°) et en présence d'air (début de décomposition : 325°).

Nous avions attribué cette relative instabilité en atmosphère oxydante à la présence du méthyle, ce qui nous a incités à le remplacer sur le noyau quinazolone par un phényle. Nous avons pour cela, préparé la bis-benzoxazinone phénylée en 2 (II), et étudié sa condensation sur les diamines aromatiques.

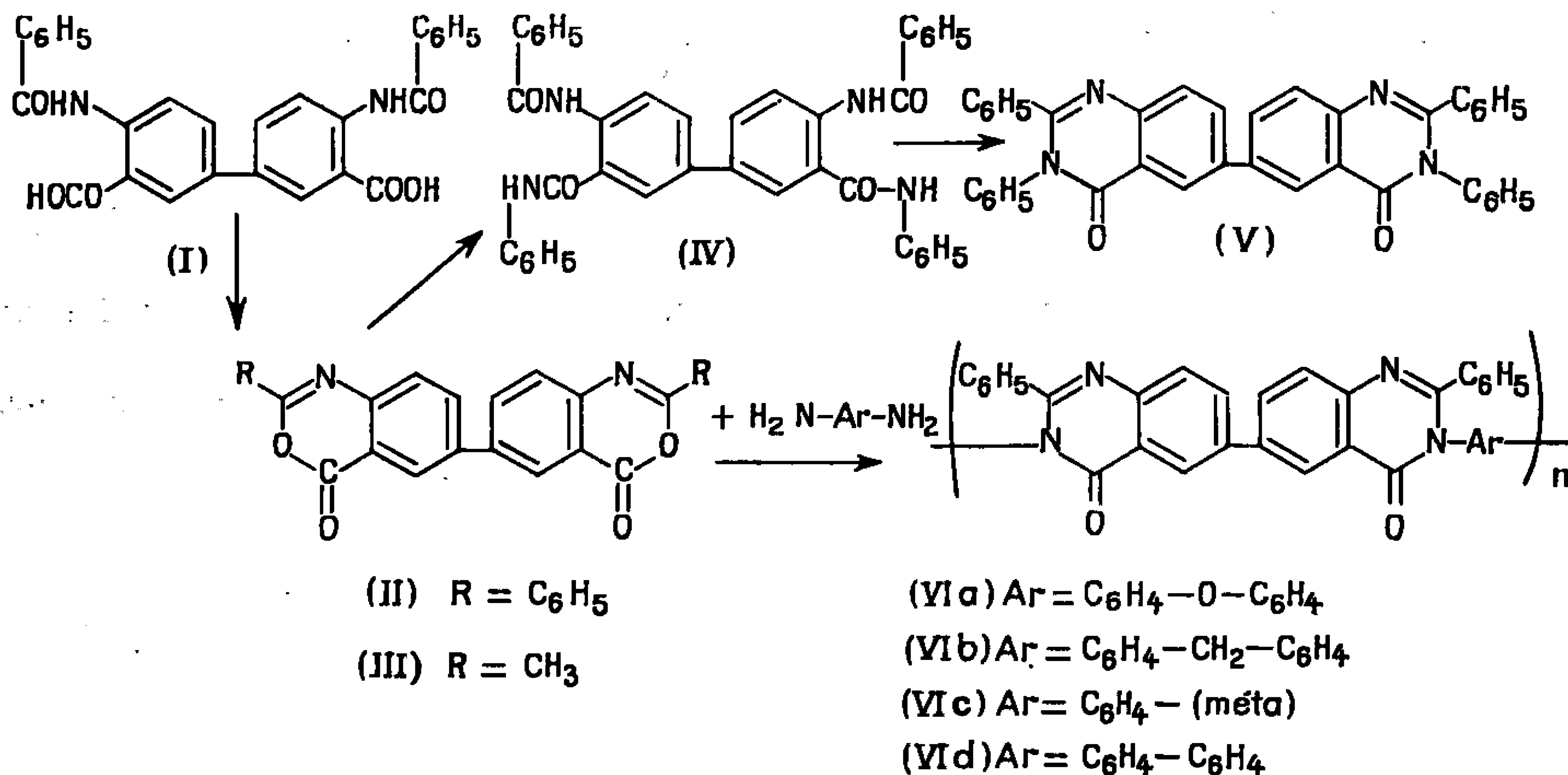
Lorsque l'acide diamino-4.4′ diphényl-dicarboxylique-3.3′ est traité par le chlorure de benzoyle, on isole le dérivé dibenzoylé correspondant, $C_{28}H_{20}N_2O_6$, F_{inst} 402° (I). Ce dernier a été déshydraté avec formation de bis-benzoxazinone (II), $C_{28}H_{16}N_2O_4$, F_{inst} 380° dans diverses conditions. Par chauffage dans l'anhydride acétique, on isole deux produits : le composé (II) (Rdt 19 %) et la bis-benzoxazinone méthylée en -2 [1] (III) (Rdt 80 %). Ce dernier provient d'une réaction d'échange entre l'acide bis-anthranilique N, N′-dibenzoylé (I) et l'anhydride acétique. Il convient de signaler que dans le cas de l'acide N-benzoylanthranilique, Zentmyer et Wagner [3] ne constataient pas de transacylation avec l'anhydride acétique.

Les meilleures conditions de déshydratation ont été obtenues par chauffage avec le chlorure de thionyle en présence de diméthylformamide (Rdt 80 %) ou avec l'oxychlorure de phosphore (Rdt 93 %).

On peut avoir une idée de la réactivité de la bis-benzoxazinone (II) sur les amines aromatiques par action de l'aniline au reflux de ce réactif qui

sert de solvant. Il se forme le tétraamide (IV), $C_{40}H_{30}N_4O_4$, F_{inst} 341° et non la bis-quinazolone (V), $C_{40}H_{26}N_4O_2$, F_{inst} 445°. Cette dernière est obtenue si le tétraamide (IV) est chauffé au reflux du métacrésol, ou si la bis-benzoxazinone II ragit sur l'aniline au reflux du méta-crésol.

Des polymères ont été obtenus à partir de la bis-benzoxazinone (II) par condensation de quatre diamines : diaminodiphényléther, [polymère (VI *a*) $(C_{40}H_{24}N_4O_3)_n$] diaminodiphénylméthane [polymère (VI *b*) $(C_{41}H_{26}N_4O_2)_n$] métaphénylène diamine [polymère (VI *c*). $(C_{34}H_{20}N_4O_2)_n$] et benzidine [polymère (VI *d*) $(C_{40}H_{24}N_4O_2)_n$].



La détermination des conditions de polymérisation a été effectuée dans le cas du polymère (VI *a*). Par fusion de quantités équimoléculaires de diaminodiphényléther et de bis-benzoxazinone (II), en atmosphère inerte à 300° pendant 1 h 30 mn, on observe la formation de cycle quinazolone [ν (CO) 1690 cm^{-1}] mais on note sur le spectre infrarouge la persistance de bande CO-benzoxazinone à 1750 cm^{-1} et de plus un petit massif dans la région 3 300-3 400 cm^{-1} indique la présence de NH due sans doute à la cyclisation incomplète de la forme benzoyl-anthranilamide intermédiaire.

Dans l'acide polyphosphorique, on ne constate pas de polymérisation. Par chauffage au reflux du méta-crésol, le polymère précipite après peu de temps et la réaction est incomplète. Les meilleurs résultats ont été obtenus au reflux du *p*-chlorophénol dans ces conditions, le polymère reste en solution et l'on peut observer l'évolution de la polymérisation jusqu'à un maximum de viscosité. Lorsqu'on utilise des quantités équimoléculaires de réactifs, la viscosité intrinsèque est de 0,78 (dans l'*o*-chlorophénol pour une concentration de 0,5 g/100 cm^3); elle est notablement augmentée (1,12) lorsqu'on utilise un excès de 1,5 % de bis-benzoxazinone (II).

Le tableau I récapitule les conditions de préparations et les propriétés des polymères (VI) :

TABLEAU I.

Polymères.	Conditions de préparation (*). Concentration (%).	Durée (h).	Propriétés. Viscosité (**).	Solubilité p-chlorophénol (%).
(VI *a*) $(C_{40}H_{24}N_4O_3)_n$	14,4	144	A 1,12 / B 1,12	15
(VI *b*) $(C_{41}H_{26}N_4O_2)_n$	14	177	A 0,13 / B 0,2	15
(VI *c*) $(C_{34}H_{20}N_4O_2)_n$	15	246	A 0,4 / B 0,4	–
(VI *d*) $(C_{40}H_{24}N_4O_2)_n$	12	113	A 2,98 / B 3,68	–

(*) On utilise un excès de 1,5 % de bis-benzoxazinone (II), on opère au reflux du *p*-chlorophénol.

(**) Viscosité inhérente (concentration 0,5/100 cm³ à 30°) dans l'*o*-chlorophénol pour (VI *a*), (VI *b*), (VI *c*) et dans l'acide formique pour (VI *d*).

A, polymère avant traitement thermique; B, polymère après traitement à 325° sous vide.

On peut remarquer que la polymérisation est très lente, nous avons constaté en outre qu'il n'y avait pas réaction à la température ambiante, contrairement à ce que nous observions en série méthylée ([1]), cette différence de réactivité des bis-benzoxazinones est d'ailleurs comparable à ce qui est connu dans le cas des benzoxazinones simples ([3]). Le traitement thermique à 325° ne semble pas augmenter la masse moléculaire comme le montre le peu de différence entre les viscosités des polymères traités et non traités thermiquement. Les polymères (VI *a*) et (VI *b*) solubles à 15 % dans le chlorophénol donnent des films souples et flexibles; les films du polymère (VI *a*) qui possède l'enchaînement oxyde de phényle, présentent une contrainte de rupture à la traction de 10,9 kg/mm² et un allongement avant rupture de 11 %.

La thermostabilité de ces polymères a été déterminée à l'aide d'une thermobalance programmée avec une montée en température de 1°/mn. Contrairement à ce qui avait été observé en série méthylée ([1]), les thermogravimétries sont pratiquement identiques à l'air et sous argon. On ne note pas de décomposition avant 425°.

(*) Séance du 16 octobre 1967.

([1]) G. DE GAUDEMARIS, B. SILLION et J. PREVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 171.
([2]) Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Brevet français n° 1.457.460.
([3]) D. T. ZENTMYER et E. C. WAGNER, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 967.

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet de co-inhibition entre l'oxyde de nickel et le méthanol, vis-à-vis de l'autoxydation de l'oxyde de benzyle.* Note (*) de M. **Bernard Bourdoncle** et Mlle **Colette Meyer**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'autoxydation de l'oxyde de benzyle est peu influencée par la présence d'oxyde de nickel, alors qu'elle est fortement inhibée par ce dernier lorsque l'oxyde de benzyle est dilué par du méthanol.

Il a été montré que certains solides réduisent considérablement la vitesse d'autoxydation des alcools secondaires et que ce phénomène relève d'un mécanisme d'inhibition par désactivation hétérogène de radicaux libres (1).

Il est apparu intéressant de préciser le rôle de l'alcool dans ce phénomène d'inhibition. Dans le cas de l'inhibition homogène, l'on sait qu'une action synergétique du cyclohexanol a été reconnue vis-à-vis de l'α-naphtylamine (2).

La méthode utilisée pour mettre en évidence l'influence de l'alcool est la suivante : Supposons qu'il existe un substrat tel que son autoxydation soit indifférente à la présence de l'oxyde métallique choisi (oxyde de nickel). On dilue ce substrat par un alcool non oxydable dans les conditions de l'expérience tel que le méthanol. Si le solide est effectivement inhibiteur en présence de l'alcool on devrait observer une diminution de la vitesse d'oxydation et cet effet devrait augmenter au fur et à mesure que le taux d'oxyde de nickel augmente.

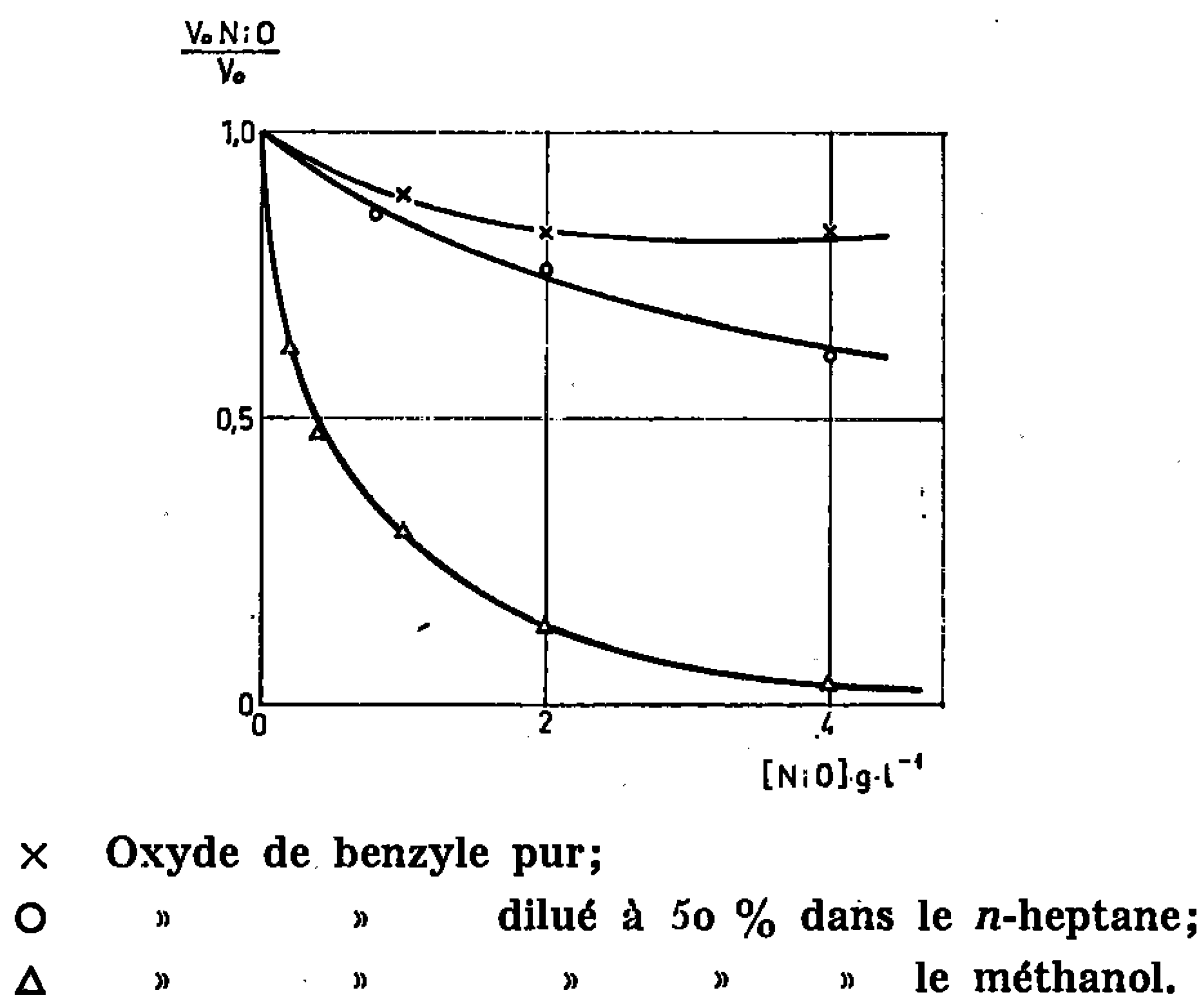
Parmi les réactions d'oxydation envisagées, il n'en existe pas vis-à-vis desquelles le solide soit totalement inactif. On a alors essayé d'appliquer la méthode précédente à la réaction que le solide modifie le moins : l'autoxydation de l'oxyde de benzyle. A 55°C et en présence de 6.10^{-2} mol.l^{-1} d'azobisisobutyronitrile (ADBN), la vitesse initiale de la réaction passe de $3{,}20.10^{-5}$ à $2{,}70.10^{-5}$ mol.l^{-1}.s^{-1} lorsque l'oxyde de nickel pulvérulent est introduit au taux de 4 g.l^{-1}.

Dispositif expérimental. — Les expériences sont conduites à la température de 55°C dans un réacteur thermorégularisé en pyrex, placé sur un appareil à secousses assurant une agitation efficace. La réaction radicalaire d'oxydation est induite par l'azobisisobutyronitrile à la concentration de 6.10^{-2} mol.l^{-1}. La mesure en fonction du temps de l'oxygène moléculaire absorbé permet de connaître la vitesse initiale d'oxydation de l'éther, V_0.

L'oxyde de nickel noir, pulvérulent, est introduit dans le milieu réactionnel en même temps que l'inducteur, c'est-à-dire dès l'instant initial.

Résultats. — L'influence de NiO a été étudiée à diverses concentrations sur la vitesse initiale d'autoxydation de l'oxyde de benzyle pur et dilué à 50 % volume, d'une part dans le *n*-heptane, d'autre part dans le méthanol. Nous avons vérifié que ces deux solvants ne s'oxydent pas dans les conditions de l'expérience et sont inertes vis-à-vis de l'autoxydation de l'oxyde de benzyle.

Sur la figure nous avons porté, en fonction de la concentration en oxyde de nickel, le rapport de la vitesse initiale en présence de solide (V_0 NiO),



× Oxyde de benzyle pur;
○ » » dilué à 50 % dans le *n*-heptane;
△ » » » » » le méthanol.

à celle relevée dans les mêmes conditions en l'absence de ce dernier (V_0), et ce pour les trois cas signalés ci-dessus.

Ces résultats font apparaître les points suivants :

1° L'autoxydation de l'oxyde de benzyle pur ou en solution dans le *n*-heptane n'est que faiblement inhibée par l'oxyde de nickel.

2° L'autoxydation de l'oxyde de benzyle dilué par le méthanol est fortement inhibée par l'oxyde de nickel, ce qui met en évidence la participation de l'alcool à la réaction d'inhibition.

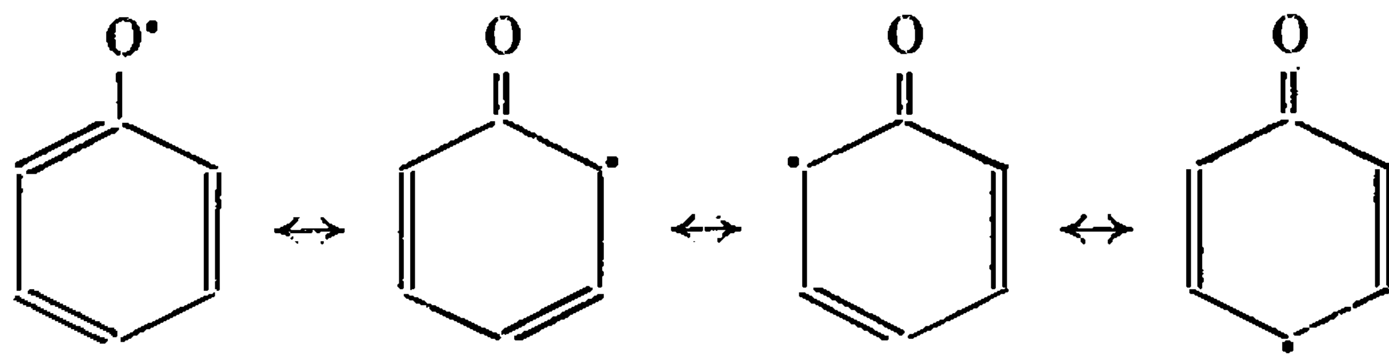
Le phénomène peut être interprété de la façon suivante : l'interaction d'un radical avec une molécule adsorbée MH (méthanol) fournit un radical adsorbé M dont l'électron célibataire peut être délocalisé au sein du solide ([3]). Il en résulte pour ce radical, une stabilisation qui a pour effet de le rendre inapte à la propagation de la chaîne cinétique d'oxydation.

Dans cette hypothèse, le solide joue un rôle analogue à celui du noyau aromatique dans le cas du phénol ([4]) :



$$R^{\bullet} + ArOH \rightarrow RH + ArO^{\bullet},$$

le radical $ArO^{\bullet}$ est stabilisé grâce à la délocalisation de son électron non apparié au sein du noyau benzénique :



Ce radical est ainsi rendu inapte à propager la chaîne et disparaît par réaction avec un nouveau radical libre.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) B. Bourdoncle, C. Meyer et J. C. Balacéanu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2780.

(2) E. T. Denisov et V. P. Shcheredin, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 5, 1964, p. 919.

(3) T. Wolkenstein, *Actes du deuxième Congrès international de Catalyse*, Technip, Paris, 2, 1961, p. 1586.

(4) C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton et J. N. Sen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3233.

(*Institut Français du Pétrole,*
1, *avenue du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la composition de la cire d'Abeille par spectrométrie de masse.* Note (*) de MM. ALAIN CARLIER, MARCEL CHAIGNEAU, LUCIEN GIRY, FRANCIS PUISIEUX et ALAIN LE HIR, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un échantillon de cire a été séparé en plusieurs fractions : hydrocarbures, acides libres et différents groupes d'esters. La composition de ces fractions, sauf celle des hydrocarbures qui a déjà fait l'objet d'une étude récente (1), a été déterminée à l'aide de la spectrométrie de masse. Cette méthode a permis d'identifier dans la cire plus d'une centaine d'acides et d'alcools gras dont certains ont un poids moléculaire très élevé. La présence d'un grand nombre d'entre eux n'avait jamais été signalée dans les travaux antérieurs effectués sur la composition des esters de la cire [(2) à (10)] parmi lesquels les plus complets à notre connaissance sont ceux de Downing et coll. (9).

MODE OPÉRATOIRE. — L'analyse a été effectuée sur un échantillon de cire blanche conforme à la pharmacopée française. La cire a d'abord été soumise à une chromatographie sur couche mince de silice en utilisant un mélange heptane-éther éthylique-acide acétique (90 : 10 : 2) comme solvant (11). Cette chromatographie a permis de mettre en évidence huit groupes de constituants : un d'hydrocarbures (R_f 1), un d'acides libres non hydroxylés (R_f 0,24) et six d'esters (R_f 0,87; 0,72; 0,56; 0,40; 0,16 et 0,12) qui ont été désignés arbitrairement par esters 1, 2, 3, 4, 5 et 6. La cire a été soumise ensuite à une chromatographie d'adsorption sur silice selon un mode opératoire déjà décrit (12). Cette chromatographie n'a permis d'isoler que six fractions. Il n'a pas été possible, en effet, de séparer les uns des autres ni les esters 2 et 3 ni les esters 5 et 6. Les constituants des différentes fractions ont été étudiés de la façon suivante. Les esters ont été saponifiés. Les acides (après transformation en esters méthyliques) et les alcools provenant de cette saponification ont été examinés au spectromètre de masse « Atlas-CH 4 » en utilisant la source d'ions pour solides TO-4. La tension d'accélération des ions a été abaissée à 1,75 kV, ce qui a permis d'étendre le domaine d'exploration. Les spectres ont été enregistrés en utilisant une tension d'ionisation non seulement de 70 eV mais aussi de 11 eV de façon à éliminer la presque totalité des ions de fragmentation tout en respectant les masses correspondant aux ions moléculaires des composants du mélange.

RÉSULTATS. — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I. Les constituants des différentes fractions ont été identifiés en se référant aux principaux travaux déjà effectués sur la spectrométrie de masse des lipides [(13) à (16)].

— Les esters méthyliques des acides linéaires saturés ont été identifiés par le pic moléculaire et par les pics correspondant aux ions de fragmentation M-31 (perte de $-OCH_3$) et M-43 (perte de $-CH_2-CH_2-CH_2- + H$).

TABLEAU I.

Résumé de la composition de la cire blanche.

Constituants identifiés.

Hydrocarbures : *Voir* référence [1]

Esters 1	Acides linéaires saturés	C_6 à C_{59}
	» linéaires monoéthyléniques	C_{14}, C_{16}, C_{18}
	Diacides linéaires et saturés	C_4 à C_{11}
	Alcools linéaires saturés	C_8 à C_{36}
Esters 2 et 3	Acides linéaires saturés	C_6 à C_{37}
	» linéaires monoéthyléniques	C_{13}, C_{14}, C_{16}, C_{17}, C_{18}
	» linéaires saturés monohydroxylés	C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{24}
	Alcools linéaires saturés	C_8 à C_{34}
Esters 4	Acides linéaires saturés	C_6 à C_{34}
	» linéaires monoéthyléniques	C_{11} à C_{16}
	» linéaires saturés monohydroxylés	C_{16} à C_{27}
	Alcools linéaires saturés	C_8 à C_{32} sauf C_{31}
Esters 5 et 6	Acides linéaires saturés	C_6 à C_{34}
	» linéaires saturés monohydroxylés	C_{14} à C_{34} sauf C_{19}, C_{21}, C_{29}, C_{31} et C_{33}
	Alcools linéaires saturés	C_8 à C_{34}
Acides libres non hydroxylés :	Acides linéaires saturés	C_6 à C_{38} sauf C_{35} et C_{37}

— Les esters méthyliques des acides linéaires monoéthyléniques, par le pic moléculaire et par celui correspondant à l'ion M-32 (perte de CH_3OH).

— Les esters méthyliques des diacides linéaires saturés, à l'aide des pics correspondant aux ions de fragmentation M-31, M-63 et M-91.

— Les esters méthyliques des acides monohydroxylés, à l'aide du pic correspondant à l'ion de fragmentation très caractéristique M-50 (perte de $CH_3OH + H_2O$).

— Les alcools linéaires saturés, en l'absence du pic moléculaire, à l'aide des pics correspondant aux ions de fragmentation M-18 (perte de H_2O) et M-46 (perte de H_2O et de C_2H_4).

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — *Esters* 1. — Les esters 1 sont constitués principalement par des esters d'acides et d'alcools gras linéaires saturés. Les autres types d'acides ne sont présents qu'en faible quantité.

Chez les acides, il existe une prépondérance très marquée de ceux à nombre pair de carbones jusqu'à C_{38}-C_{39}. Au-delà et jusqu'à C_{59} ce sont au contraire les acides à nombre impair de carbones qui sont prédominants. Les acides les plus abondants dans cette fraction sont ceux en C_{16}, C_{18} et C_{20}.

Chez les alcools, ceux à nombre pair de carbones sont prépondérants et les plus abondants sont les alcools en C_{26}, C_{28}, C_{30}; C_{32} et C_{34}.

Esters 2 *et* 3. — Les esters 2 et 3 d'après les résultats obtenus paraissent différer des esters 1 par les points suivants :

— Les acides linéaires saturés vont moins haut dans l'échelle des poids moléculaires (jusqu'à C_{37} au lieu de C_{39}) et les plus abondants sont ici ceux en C_{14} et C_{16}.

— Les acides renferment une proportion assez importante d'acides monoéthyléniques et des traces seulement d'acides hydroxylés.

Les alcools les plus abondants sont également de poids moléculaire plus faible que dans les esters 1. Ce sont ici les alcools en C_{22}, C_{24} et C_{26}.

Esters 4. — Les esters 4 sont surtout caractérisés par l'apparition d'une proportion importante d'acides linéaires saturés et monohydroxylés (de C_{16} à C_{27}).

Esters 5 *et* 6. — Les esters 5 et 6 sont caractérisés :

— par la présence comme dans les esters 4 d'acides monohydroxylés (pratiquement de C_{14} à C_{34}) parmi lesquels le plus abondant est l'acide en C_{16};

— par la présence vraisemblable de diols. Les spectres de cette fraction en effet comportent un certain nombre de pics de masse $m/e = 61 + n(14)$ (m/e 327 à m/e 509) et qui peuvent correspondre à des fragments du type $-CHOH-(CH_2)_n-CH_2(OH)$.

Acides libres non hydroxylés. — Seuls des acides linéaires saturés ont été caractérisés. Les acides à nombre pair de carbones prédominent et les plus abondants sont ceux en C_{24}, C_{26}, C_{36} et C_{32}.

Conclusion. — Une analyse des esters de la cire d'abeille a été effectuée au moyen de la spectrométrie de masse. Cette méthode a permis d'identifier un très grand nombre d'acides et d'alcools gras : acides linéaires saturés (de C_6 à C_{39} avec prédominance jusqu'à C_{38}-C_{39} des acides à nombre pair de carbones et au-delà des acides à nombre impair), acides linéaires monoéthyléniques (C_{11} à C_{18}), acides linéaires saturés monohydroxylés (C_{14} à C_{34}), diacides linéaires saturés (C_4 à C_{11}), alcools linéaires saturés (C_8 à C_{36}) et diols.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) M. Streibl, K. Stransky et F. Sorm, *Fette Seifen Anstr.-Mitt.*, 68, 1966, p. 799.
(2) A. Gascard et G. Damoy, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1222 et 1442.
(3) D. Holde et W. Bleyberg, *Metallbörse*, 20, 1930, p. 1855.
(4) A. C. Chibnall, S. H. Piper, A. Pollard, E. F. Williams et P. H. Sahai, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 2189.
(5) G. Buchner, *Fette Seifen Anstr.-Mitt.*, 44, 1937, p. 205.
(6) Y. Toyama et H. Hirai, *Fette Seifen Anstr.-Mitt.*, 53, 1951, p. 556.
(7) W. Fuchs et A. de Jong, *Fette Seifen Anstr.-Mitt.*, 56, 1954, p. 218.
(8) T. N. Mehta et B. N. Murthy, *Indian J. Appl. Chem.*, 24, 1961, p. 153.

([9]) D. T. DOWNING, Z. H. KRANZ, J. A. LAMBERTON, K. E. MURRAY et A. H. REDCLIFFE, *Austral. J. Chem.*, 14, 1961, p. 253.
([10]) G. H. SCHOLZ, *Fette Seifen Anstr.-Mitt.*, 69, 1967, p. 651.
([11]) A. CARLIER, F. PUISIEUX, C. MIET et A. LE HIR, *Ann. pharm. fr.*, 24, 1966, p. 349.
([12]) A. CARLIER, F. PUISIEUX et A. LE HIR, *Ann. pharm. fr.*, 25, 1967, p. 473.
([13]) R. RYHAGE et E. STENHAGEN, *J. Lipid Research*, 1, 1960, p. 361.
([14]) F. W. MC LAFFERTY, *Mass spectrometry of organic ions*, Academic Press, New York, 1963.
([15]) D. CHAPMAN, *The Structure of lipids*, Methuen and Co, Londres, 1965.
([16]) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Mass spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day, Inc., San Francisco, 1967.

(Laboratoire de Pharmacie galénique et Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les grenats fluorés des éléments de transition* $Na_3Li_3M_2F_{12}$ (M = Ti, V, Cr, Fe *ou* Co). Note de MM. **Robert de Pape**, **Josik Portier**, **Gérard Gauthier** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Paul Pascal.

Le travail concerne la préparation, l'identification et l'étude structurale d'une nouvelle famille de composés fluorés de structure grenat et de formule $Na_3Li_3M_2F_{12}$, où M = Ti, V, Cr, Fe ou Co. La distribution des cations dans les sites de coordinence 4, 6 ou 8 a été précisée. Le composé du fer a été soumis à une étude magnétique.

Les oxydes mixtes de structure grenat ont fait l'objet de nombreuses études : citons à titre d'exemple les orthosilicates naturels de formule $A_3^{II}B_2^{III}Si_3O_{12}$, dont la structure a été établie par G. Menzer [1], les grenats de fer et de lanthanides $Ln_3Fe_5O_{12}$, dont les propriétés ferrimagnétiques ont trouvé d'importantes applications [[2], [3], [4]], le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ qui, dopé au néodyme, est d'ores et déjà utilisé comme élément actif dans les lasers à émission continue infrarouge [5]. Le seul composé fluoré de structure grenat connu à ce jour était un minéral naturel, la cryolithionite $Na_3Li_3Al_2F_{12}$ [6]; en revanche aucun grenat fluoré ne semblait avoir été mis en évidence jusqu'ici par synthèse directe.

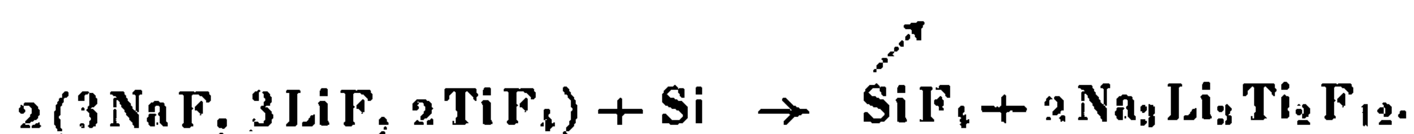
Le présent travail porte sur la préparation, l'identification et l'étude structurale de grenats fluorés de formule $Na_3Li_3M_2F_{12}$, dans lesquels M est un élément de transition de degré d'oxydation 3 : M = Ti, V, Cr, Fe ou Co.

Trois méthodes distinctes de préparation ont été utilisées :

— Interaction des fluorures MF_3, LiF et NaF dans le cas des composés du vanadium, du chrome et du fer; la réaction est effectuée à 800°C en tube scellé de platine.

— Action du fluor sur le mélange 3 LiF + 3 NaF + 2 CoO dans le cas du grenat de cobalt; la fluoration a lieu à 480°C en nacelle de nickel pendant 2 h.

— Le grenat de titane a été préparé en deux étapes. Un mélange de composition 3 NaF + 3 LiF + 2 TiO_2 est traité 2 h à 300°C par un courant de fluor. Le mélange complexe obtenu, de composition globale 3 NaF, 3 LiF, 2 TiF_4, que nous n'avons pas cherché à identifier, est soumis à l'action d'une quantité calculée de silicium qui réduit le titane IV en titane III selon une méthode mise au point par J. Roux et J. Portier [7]; cette opération est effectuée sous courant d'azote sec en tube de monel à 800°C :



$$2(3\,NaF,\ 3\,LiF,\ 2\,TiF_4) + Si \rightarrow SiF_4\nearrow + 2\,Na_3Li_3Ti_2F_{12}.$$

Les composés obtenus se présentent sous forme de poudres microcristallines. Celui du fer est blanc, celui du cobalt marron clair; le grenat

de chrome est vert, celui de vanadium vert clair, celui de titane violet.

Des essais de préparation d'un grenat de manganèse trivalent par action du fluor sur un mélange des fluorures alcalins et de fluorure manganeux se sont avérés infructueux jusqu'ici.

Les spectres Debye-Scherrer ont été établis à l'aide du rayonnement CuK_α pour M = Ti, V, Cr, du rayonnement FeK_α pour M = Fe, Co. Les valeurs du paramètre a ont été précisées par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay pour M = V, Cr et Fe, par une méthode statistique pour M = Ti et Co; les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

M.	a (Å).	$d_{exp.}$	Z.
Ti	12,498 ± 0,003	2,88	8,19
V	12,409 ± 0,003	2,93	8,03
Cr	12,328 ± 0,002	2,99	8,00
Fe	12,393 ± 0,002	2,995	7,99
Co	12,326 ± 0,002	3,19	8,27

Les densités mesurées par poussée hydrostatique selon la méthode mise au point par M. Pouchard, L. Rabardel et P. Hagenmuller (8) imposent donc à chacune des cinq phases huit motifs $Na_3Li_3M_2F_{12}$ par maille cubique.

Les conditions d'existence des raies de diffraction sont les suivantes :

$$h+k+l=2n \quad \text{pour } (h, k, l),$$
$$k \text{ et } l \text{ pairs} \quad \text{»} \quad (0, k, l),$$
$$2h+l=4n \quad \text{»} \quad (h, h, l).$$

Elles correspondent au groupe spacial O_h^{10}, I $a3d$. Les composés sont donc isotypes des grenats, en particulier de la cryolithionite.

L'étude structurale a été effectuée sur diffractogrammes réalisés avec anticathode de cuivre. Pour la détermination des facteurs de structure observés F_0 nous supposons constants le facteur d'agitation thermique et le facteur d'absorption; après multiplication par un facteur d'échelle $k=\sum|F_c|/\sum|F_0|$ la comparaison des valeurs de F_0 et des facteurs de structure calculés F_c mène au coefficient de reliabilité $R=\sum k|F_0|-|F_c|/\sum|F_0|$; les sommations portent sur toutes les raies observables de distances réticulaires supérieures à 1,4 Å, elles tiennent compte du facteur de multiplicité.

Les calculs confirment que les structures sont bien celles des grenats. Dans le réseau de la cryolithionite les cations occupent les positions suivantes conformes au groupe spatial :

M^{3+}	16 (a)	[0, 0, 0]
Na^+	24 (c)	[1/4, 1/8, 0]
Li^+	24 (d)	[1/4, 3/8, 0];

Les ions fluorure se placent par contre dans les positions générales : 96 (f) x, y, z. Nous avons obtenu un accord satisfaisant entre intensités

calculées et mesurées pour les coordonnées : $x = -0{,}035 \pm 0{,}005$, $y = 0{,}050 \pm 0{,}005$, $z = 0{,}140 \pm 0{,}005$. Les coefficients de reliabilité sont respectivement de 7,2 % pour M = Ti, 7,1 % pour M = V, 6,6 % pour M = Cr, 9,6 % pour M = Fe et 11,7 % pour M = Co.

Les ions trivalents se placent au centre des octaèdres fluorés, les ions Li^+ occupent les sites tétraédriques et les ions Na^+ les sites de coordinence huit.

Par référence aux composés ferrimagnétiques de type grenat, magnétoplombite ou spinelle, on aurait pu penser que dans le grenat fluoré de fer les atomes de fer se répartiraient entre les sites tétraédriques et les sites octaédriques. Cette hypothèse est réfutée à la fois par l'étude structurale et par les mesures magnétiques : $Na_3Li_3Fe_2F_{12}$ est paramagnétique jusqu'aux plus bases températures utilisées (2,5°K); le moment magnétique est de 5,66 μ_B; il est voisin de la valeur théorique correspondant au blocage parfait du moment orbital des ions Fe^{3+} (5,91 μ_B) ([9]). L'absence de couplages antiferromagnétiques aux basses températures semble liée à la distance importante qui sépare les atomes de fer les plus proches (5,366 Å), valeur pour laquelle les interactions doivent être négligeables ([10]).

([1]) G. MENZER, *Z. Krist.*, 69, 1929, p. 300.
([2]) R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1859.
([3]) R. ALÉONARD, J. C. BARBIER et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2531.
([4]) R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1499.
([5]) *Toute l'Électronique*, 310, 1966, p. 496.
([6]) G. MENZER, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 266.
([7]) J. ROUX, *Thèse d'Université*, Faculté des Sciences de Bordeaux, 1967.
([8]) M. POUCHARD, L. RABARDEL et P. HAGENMULLER, Brevet C. N. R. S. n° 72118, 1965.
([9]) Les mesures magnétiques ont été effectuées par M. Michel Pouchard au laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal du C. N. R. S. à Grenoble.
([10]) Ce travail a été effectué avec l'aide matérielle de la D. G. R. S. T. (Comité de l'Électronique).

(*Laboratoire de Chimie minérale du C.S.U. du Mans, route de Laval, Le Mans, Sarthe* et *service de Chimie minérale et structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.*, 351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et magnétique d'un oxyde trirutile antiferromagnétique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde WV_2O_6 a été préparé et étudié. Sa structure est du type trirutile, ses paramètres cristallins ont été mesurés par radiocristallographie. L'étude magnétique montre que le vanadium est à l'état d'oxydation + 3 et décèle une anomalie de type antiferromagnétique.

Si les oxydes de surstructures rutiles de formule générale $Me^{2+}Ta_2^{5+}O_6^{2-}$ sont relativement bien connus [(1), (2)] il n'en est pas de même des composés $Me_2^{3+}W^{6+}O_6^{2-}$, puisqu'à notre connaissance seul G. Bayer a pu identifier l'oxyde mixte Cr_2WO_6 (3).

Les préparations ont été faites par recuits dans l'état solide des mélanges d'oxydes élémentaires :

WO_3 : chimiquement pur Riedel de Haën calciné à 300° avant emploi;

V_2O_3 : obtenu par réduction de NH_4VO_3 ou de V_2O_5 sous hydrogène à 700°C.

Les oxydes mélangés en proportion équimoléculaire sont broyés soigneusement, puis chauffés à une température de l'ordre de 950°C en ampoules de silice scellées sous vide, pendant au moins 50 h. Ils sont ensuite refroidis à la vitesse moyenne de 300°C/h.

L'examen des diagrammes de rayons X montre que les deux oxydes ont bien réagi : la phase qui s'est formée présente les mêmes caractéristiques de diffraction que $MgSb_2O_6$ ou WCr_2O_6. Toutes les raies du spectre X s'indexent dans le système quadratique de type trirutile. Les paramètres cristallins ont été mesurés grâce aux raies aux grands angles, sur un diffractomètre « Philips PW/1310/00 » (radiation λ_{K_α} du cuivre). Le tableau suivant résume les résultats :

	a.	c.	d_{exp}.	$d_{théor}$.
WV_2O_6	4,629	8,912	6,56	6,64

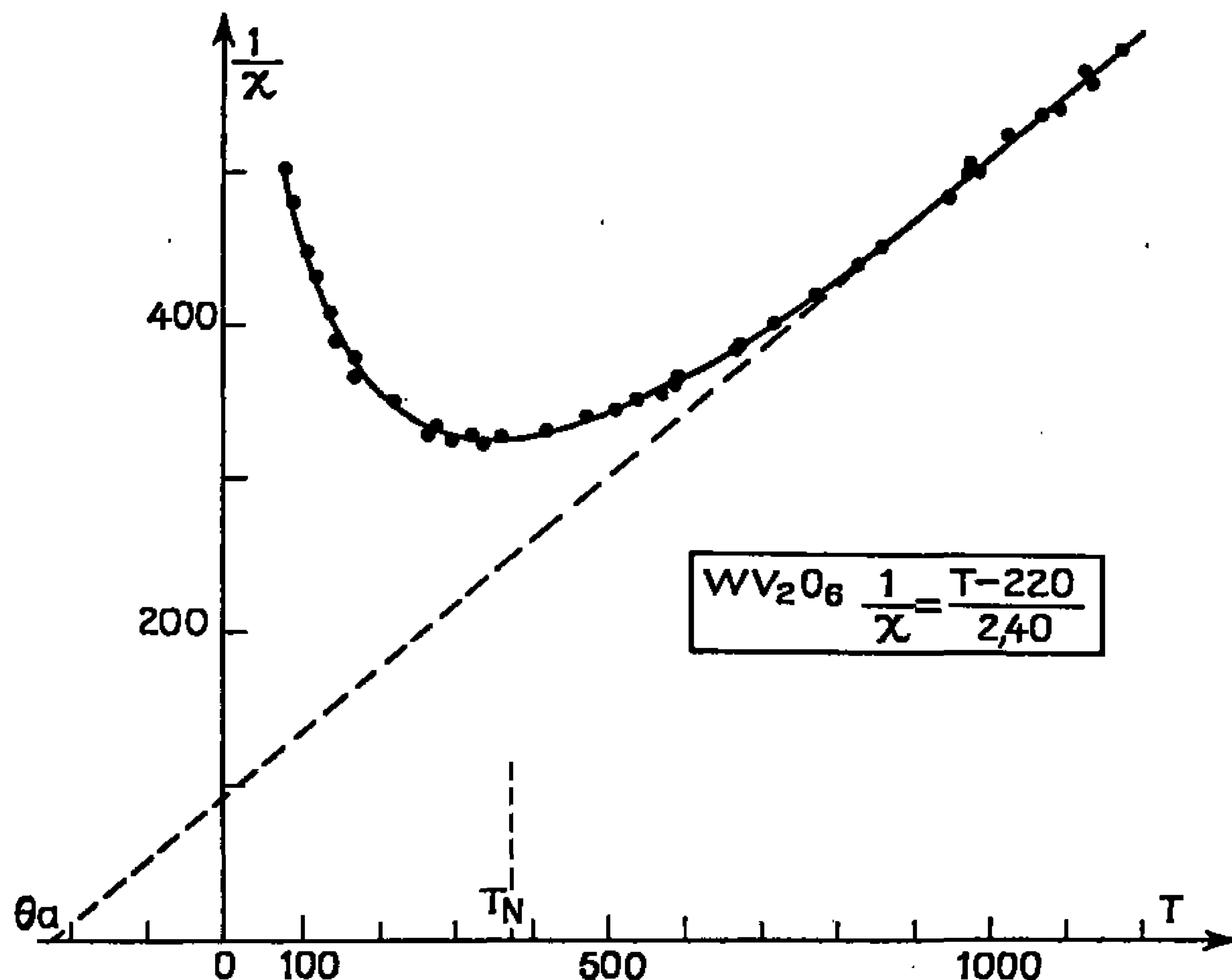
Les densités expérimentales calculées sur la base de deux motifs WV_2O_6 par maille sont en assez bon accord. L'étude complète des diagrammes de poudre, par mesure des intensités des raies de diffraction X (4), nous a permis de confirmer le groupe d'espace qui est P $4/mnm$ et de préciser les positions des différents atomes dans la maille soient respectivement :

W (2a) : 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2;
V (2e) : $\pm$ (0, 0, 1/3; 1/2, 1/2, 1/3 + 1/2);
O_I (4f) : $\pm$ (u, u, 0; u + 1/2, 1/2 − u, 1/2);
O_{II} (8j) : $\pm$ (u, u, 1/3; $\bar{u}$, $\bar{u}$, 1/3; u + 1/2; 1/2 − u, 1/3 + 1/2; 1/2 − u, u + 1/2, 1/3 + 1/2).

Le paramètre u de l'oxygène a pu être atteint grâce aux mesures précises des rapports d'intensité de quelques plans particuliers; nos mesures nous permettent de proposer

$$u = 0,307 \pm 0,002.$$

Cette étude structurale montre que l'oxyde mixte WV_2O_6 est, en fait, une surstructure du système rutile, la maille simple étant triplée selon l'axe c à cause d'une distribution régulière des atomes de tungstène et de vanadium, dans la direction z.



L'étude magnétique a été effectuée par la méthode de Faraday, sur une balance horizontale à capteur de déplacement, dans un champ moyen de 8 000 Gs. Le composé est paramagnétique, la susceptibilité moléculaire à la température ambiante est :

$$\chi_m = 2.960.10^{-6} \text{ u.é.m.C.G.S.}$$

L'examen de la susceptibilité en fonction de la température montre qu'elle passe par un maximum vers 370°K, pour diminuer ensuite rapidement lorsque la température décroît. Le composé WV_2O_6 semble présenter une discontinuité antiferromagnétique avec une température de Néel de l'ordre de 370 ± 30°K. Cette température est assez difficile à évaluer avec précision, en effet le maximum de susceptibilité n'est pas très net et s'étend sur près de 100°.

Aux plus hautes températures, la susceptibilité paramagnétique obéit à une loi de Curie-Weiss entre 700 et 1200°K comme le montre la figure. Cette loi permet de déterminer la constante de Curie C et la température de Curie extrapolée θ_a, bien que cette extrapolation se fasse sur plusieurs centaines de degrés et donc de façon assez peu précise.

La loi s'écrit

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T-220}{2,40}.$$

La valeur de la constante de Curie permet de définir l'état d'oxydation du vanadium. En effet, la constante de Curie pour un vanadium est $C_V = 1,20$. Cette valeur s'écarte assez peu de celles qui ont été mesurées pour de nombreux oxydes comportant du vanadium trivalent en coordinence octaédrique (état $3\,d^2$). Il est possible d'affirmer que l'oxyde mixte peut s'écrire $W^{6+}V_2^{3+}O^{2-}$ et d'exclure un éventuel échange de valence selon le schéma :



$$W^{6+} + 2\,V^{3+} \rightarrow W^{4+} + 2\,V^{4+}.$$

De la courbe $1/\chi = f(T)$ se déduisent les coefficients de champ moléculaire ([5]). En effet, au point de Néel, $T_N\ 1/\chi = n$: ici $n = 326$. Soit α le coefficient d'interaction entre sous-réseaux, les expressions

$$\theta_a = -\frac{nC}{2}(1-\alpha),$$

$$T_N = \frac{nC}{2}(1+\alpha)$$

donnent, puisque $\theta_a = 220$ et $T_N = 370$:

$$\frac{220}{370}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

d'où

$$\alpha = 0,25.$$

L'origine de cet antiferromagnétisme réside probablement dans l'interaction des ions vanadium les plus proches, situés sur les directions parallèles à l'axe Z, à 2,97 Å l'un de l'autre. Une distance analogue se retrouve dans V_2O_3 et dans certaines vanadites antiferromagnétiques. Les moments des ions vanadium placés sur les nappes parallèles au plan 001, pourraient être disposés antiparallèlement. Seule cependant la diffraction neutronique pourrait confirmer l'antiferromagnétisme et définir la véritable structure magnétique de ce composé.

En conclusion, cette étude montre que le nouvel oxyde mixte WV_2O_6 appartient au groupe trirutile, qu'il contient du vanadium à l'état d'oxydation + 3 et qu'il présente une anomalie de type antiferromagnétique.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

([1]) V. M. Goldschmit, *Skrifer Norske Videnshaps Akad. Oslo-Mat. Naturv. Klasse*, n° 1, 1926.
([2]) A. Byström, B. Hok et B. Mason, *Arkiv. Kemi. Minerai. Géol.*, 15, B, n° 4.
([3]) G. Bayer, *J. Amer. Math. Soc.*, 43, n° 9, 1961, p. 495.
([4]) J. C. Bernier et P. Poix (inédit).
([5]) Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 465, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution dans les eaux mères du phosphate tristrontique précipité obtenu par double décomposition.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE HEUGHEBAERT et GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la synthèse du phosphate tristrontique précipité, on a observé que suivant les conditions expérimentales, ce phosphate évolue au cours du temps pour donner soit un phosphate de sodium et de strontium hydraté dans le cas où il y a un excès d'ions sodium, soit des phosphates de structure apatitique lorsqu'il y a un excès d'ions chlore.

Akhavan Niaki (1) a transposé au phosphate de strontium la méthode de préparation du phosphate tricalcique précipité indiquée par Wallaeys (2). Nous avons observé qu'en réalité le phosphate tristrontique précipité évolue si on le laisse séjourner plusieurs heures dans la solution mère.

Plusieurs cas sont à considérer suivant que la synthèse de ce phosphate est réalisée en présence d'un excès de phosphate disodique ou d'un excès de chlorure de strontium.

En présence d'un excès d'ions sodium, on obtient, après une évolution de plusieurs heures, un précipité qui présente, après séchage à la température ordinaire, une structure cubique simple et un excellent état de cristallisation (*fig.* 1, diagramme A). Son paramètre est égal à

$$a = 10,55_1 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

L'analyse chimique du précipité conduit à la formule $NaSrPO_4$, 7 H_2O : ce degré d'hydratation est différent de ceux qu'ont proposés Joly (3), Grund et Preisinger (4).

L'étude de la déshydratation du précipité par analyse thermogravimétrique révèle le départ de 6,5 moles d'eau par mole de phosphate vers 150°C, suivie d'un départ de 0,5 mole d'eau à 260°C.

L'analyse thermique différentielle (*fig.* 2, courbe A. T. D.) montre la perte des 6,5 moles d'eau ainsi que la perte de la demi-mole d'eau et, il apparaît en outre un phénomène endothermique vers 750°C.

L'étude par difffraction des rayons X des différentes phases formées au cours du chauffage montre la disparition de la phase cubique simple dès le début de la perte de poids et la formation d'une nouvelle phase lorsque le dégagement des 6,5 moles d'eau est achevé (*fig.* 1, diagramme B), qui cristallise dans le système hexagonal, et dont les paramètres cristallographiques sont égaux à

$$a = 5,48 \text{ Å}, \qquad c = 7,36 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1,34.$$

Il s'agit certainement du semi-hydrate $NaSrPO_4$, 1/2 H_2O.

A 260°C, cet hémihydrate perd son eau de cristallisation et forme le phosphate de sodium et de strontium anhydre (*fig.* 1, diagramme C). Vers 750°C, ce phosphate subit une transformation allotropique correspondant au phénomène endothermique révélé par l'analyse thermique différentielle (*fig.* 1, diagramme D) : ce diagramme est très voisin de celui de l'hémihydrate ; la différence essentielle réside dans le dédoublement ou le détriplement de certaines raies. On peut en déduire que cette forme allotropique cristallise très probablement dans un système pseudohexagonal, comme l'a proposé Bredig [(12), (13)].

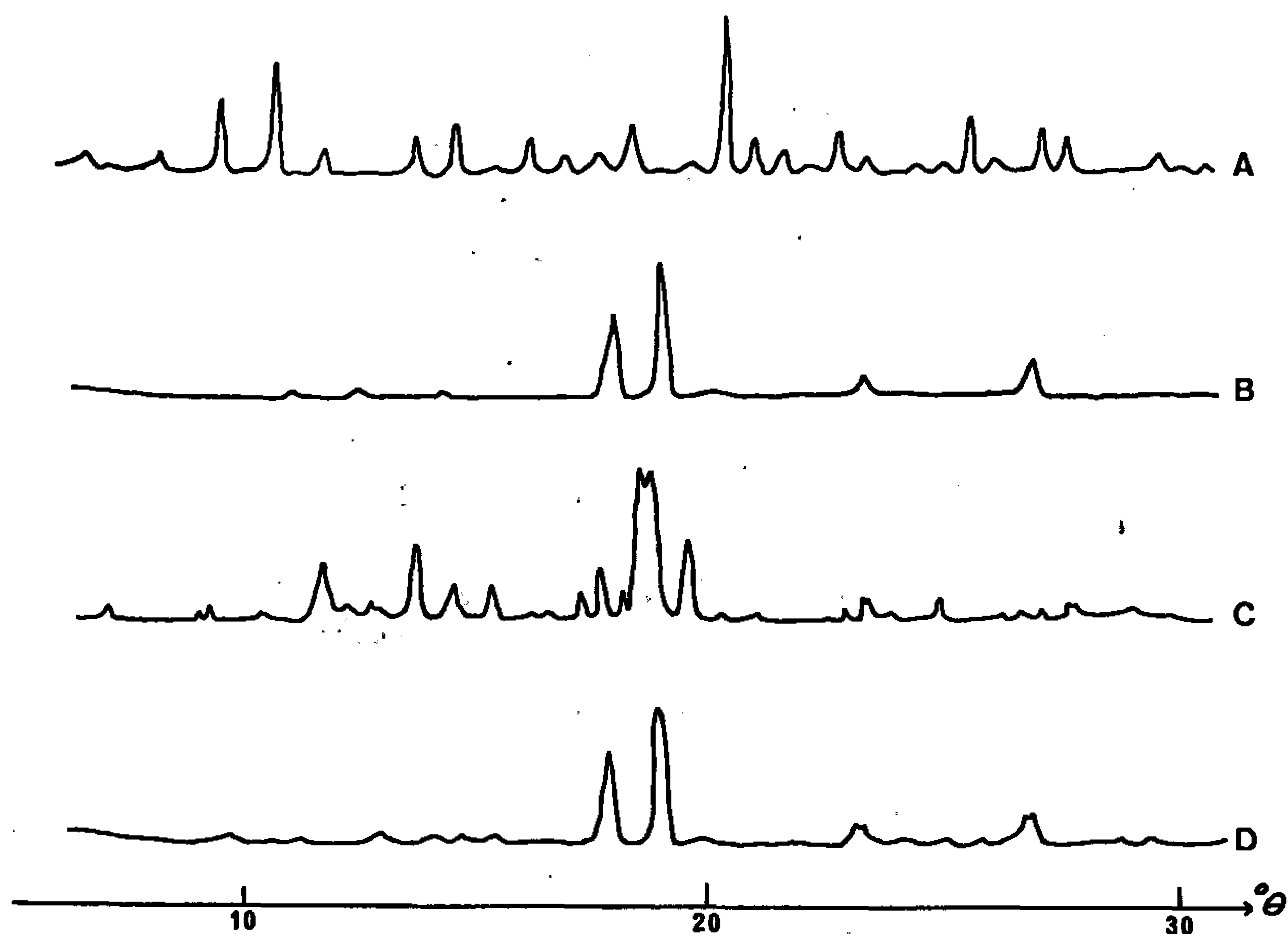


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction de rayons X.
Enregistrement goniométrique. Rayonnement Co K_α.

A. Phosphate de sodium et de strontium hydraté, séché à température ordinaire;
B. » » » » chauffé à 200° C;
C. » » » » » 400°C;
D. » » » » » 900° C.

Cependant les différents auteurs qui ont étudié le phosphate de sodium et de strontium anhydre [(5) à (13)] ont proposé diverses structures pour la forme allotropique de ce phosphate stable à haute température.

Dans le but de préciser ce point, nous avons préparé ce phosphate par réaction à l'état solide à 1000°C :

— soit entre le pyrophosphate de strontium d'une part, et le carbonate de sodium, le nitrate de sodium ou la soude d'autre part;

— soit entre le phosphate tristrontique et le phosphate trisodique.

Nous avons observé que les réactions qui mettent en œuvre le nitrate de sodium ou le phosphate de sodium conduisent au phosphate de sodium

et de strontium correspondant au diagramme D (*fig.* 1), tandis que les réactions qui mettent en œuvre le carbonate de sodium ou la soude conduisent à une phase dont le diagramme est très semblable à celui de l'hémihydrate (*fig.* 1, diagramme B). L'utilisation du carbonate de sodium ou de la soude (dont il est difficile d'éviter la carbonatation) conduit donc à la stabilisation d'une forme allotropique hexagonale du phosphate de sodium et de strontium anhydre. Par chauffage à une température supérieure à 1050°C, on observe la transformation de cette forme allotropique, en une phase dont le diagramme est identique à celui du diagramme D (*fig.* 1).

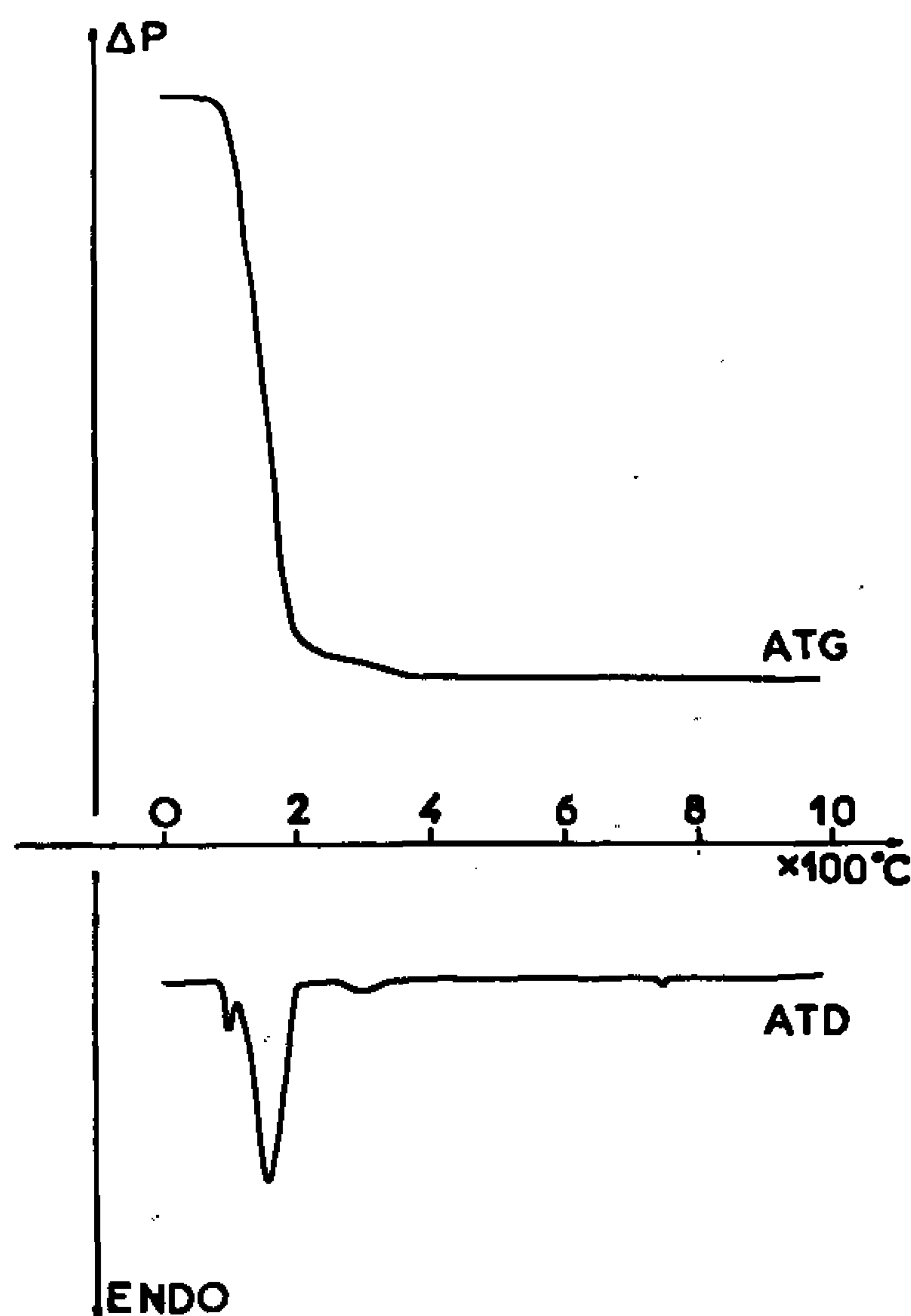


Fig. 2. — Analyse thermogravimétrique (A.T.G.) et analyse thermique différentielle (A.T.D.) du phosphate de sodium et de strontium hydraté.
Vitesse de montée en température : $240°C \times h^{-1}$.

En présence d'un excès d'ions chlore, on obtient après une évolution du précipité dans les eaux mères pendant plusieurs heures, différentes phases dont la nature et la composition varient suivant le pH de la solution.

Lorsque le pH est compris entre 6 et 9,2, on obtient une solution solide entre le phosphate tristrontique précipité et la chlorapatite.

Lorsque le pH est égal à 9,2, on obtient la chlorapatite strontique.

Lorsque le pH est supérieur à 9,2, on obtient des solutions solides de composition variable entre la chlorapatite et l'hydroxyapatite strontique.

Lorsqu'on opère en milieu très basique, voisin de pH 12, on obtient l'hydroxyapatite.

Nos résultats montrent donc que le phosphate tristrontique précipité réagit lentement avec les ions restant dans la solution mère. Il existe une compétition entre les ions Na^+ et Cl^- d'une part, les ions Cl^- et OH^- d'autre part, fortement influencée par le rapport des quantités d'ions en présence.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) A. N. AKHAVAN NIAKI, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.
(2) R. WALLAEYS, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
(3) A. JOLY, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 1702.
(4) A. GRUND et A. PREISINGER, *Anzeiger Östern. Akad. Wiss. Math-naturw. Kl.*, 87, 1950, p. 25.
(5) H. ROSE, *Pogg. Ann.*, 77, 1849, p. 292.
(6) L. OUVRARD, *Ann. Chim. Phys.*, (6), 16, 1889, p. 297; *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1601.
(7) R. KLEMENT et F. STECKENREITER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1940, p. 236.
(8) R. KLEMENT et P. KRESSE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 53.
(9) R. KLEMENT, *Z. Elektroch.*, 47, 1941, p. 843.
(10) R. KLEMENT et R. UFFELMANN, *Naturw.*, 29, 1941, p. 300.
(11) L. K. FREVEL, H. W. RINN et H. C. ANDERSON, *Ind. eng. Chem. anal. Edit.*, 18, 1946, p. 83.
(12) M. A. BREDIG, *J. Amer. Soc.*, 63, 1941, p. 2533.
(13) M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.*, 46, 1942, p. 747.

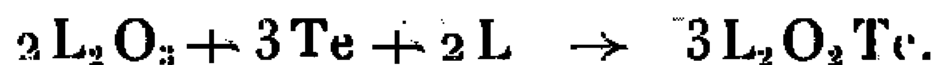
(*Faculté des Sciences, Département de Chimie inorganique,*
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse*, 4e, *Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les oxytellurures des éléments lourds des terres rares et de l'yttrium.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo** et M. **Jean Flahaut**, transmise par M. Georges Chaudron.

Description d'une nouvelle série d'oxytellurures L_2O_2Te (L = Ho à Lu, ou Y). Leur réseau est orthorhombique, et la maille contient huit formules. Ho_2O_2Te est dimorphe, et passe irréversiblement de la forme quadratique caractéristique des oxytellurures des lanthanides légers à la forme orthorhombique entre 800 et 900°C.

Nous avons montré dans une Note antérieure [1] que les éléments légers des terres rares, du lanthane au dysprosium, forment des oxytellurures de composition L_2O_2Te (L étant un lanthanide), qui possèdent tous le même réseau cristallin quadratique. Récemment, la structure cristalline de ces composés a été décrite par Ballestracci [2] et par Raccah, Longo et Eick [3].

Nous étudierons, dans la présente Note, une seconde série d'oxytellurures formés par les autres éléments des terres rares, et par l'yttrium. Nous les avons préparés en réalisant la fixation sur l'oxyde des quantités voulues de tellure et de métal, suivant la réaction



$$2\,L_2O_3 + 3\,Te + 2\,L \rightarrow 3\,L_2O_2Te.$$

Le mélange, placé dans une ampoule de silice, scellée après y avoir fait le vide, est chauffé progressivement : 3 jours à 500°C, 2 jours à 800°C, puis 1 jour à 1000°C. Les produits obtenus sont noirs, pulvérulents, insolubles dans l'eau et dans les acides minéraux. Ils s'altèrent très légèrement a l'air.

Bien qu'ils possèdent la même composition que les oxytellures de la première série, ces nouveaux composés ont une structure cristalline différente des précédents. Leurs diagrammes de Debye et Scherrer ne peuvent s'interpréter dans des systèmes à symétrie élevée. Nous avons réussi à préparer des lamelles monocristallines extrêmement fines, incolores et transparentes, en chauffant pendant 10 jours à 800°C de l'oxytellurure d'erbium en poudre en présence d'un large excès de bromure de potassium qui intervient comme fondant sans agir sur l'oxytellurure.

Tableau I.

	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.	Y.
a (Å) (± 0,03)	7,74	7,65	7,62	7,58	7,56	7,72
b (Å) (± 0,02)	4,08	4,05	4,04	4,01	4,01	4,09
c (Å) (± 0,08)	25,86	25,59	25,45	25,36	25,22	25,73
d_{th} (g/cm³)	8,00	8,28	8,56	8,71	8,83	5,52
d_{mes}	7,96	–	–	–	–	5,39

L'examen aux rayons X de l'un de ces monocristaux conduit à un réseau orihorhombique, dont les paramètres sont donnés dans le tableau I. Les

indices des raies des diagrammes de poudre, établis par l'interprétation des clichés de monocristal sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Diagramme de l'oxytellurure d'erbium.

Intensités.	Distance interréticulaire.	Indices.	Intensités.	Distance interréticulaire.	Indices.
mf	6,395	0.0. 4	f	1,313	4.2. 6
f	3,541	1.1. 1	ff	1,283	0.0.20
mF	3,421	0.1. 4	mf	1,261	2.3. 2
FF	2,845	2.0. 6	f	1,240	0.3. 8
F	2,712	2.1. 6	m	1,222	0.1.20 / 6.0. 6
F	2,502	0.1. 8	f	1,210	6.1. 2
f	2,320	2.1. 6	mf	1,163	4.2.12
m	2,135	3.1. 1 / 0.0.12	ff	1,136	6.1. 8 / 0.3.12
m	2,013	0.2. 0	mf	1,112	2.2.18 / 0.0.23
m	1,910	4.0. 0	ff	1,101	6.1.10 / 4.1.18
mf	1,880	2.1.10	f	1,084	0.3.14 / 4.3. 4
f	1,669	4.1. 4	ff	1,067	0.0.24
mF	1,648	2.2. 6	mF	1,044	2,3.14
mF	1,525	4.1. 8 / 2.1.14	m	1,030	4.1.20
ff	1,490	0.1.16	m	1,013	0.4. 0 / 6.1.14
mf	1,464	0.2.12			
mf	1,424	4.0.12			
m	1,388	4.2. 0			
mf	1,333	2.0.18			

Les mesures de masses spécifiques conduisent à placer huit formules par maille. Il est intéressant de comparer cette maille avec la maille quadratique de la première série d'oxytellurures. Si, en effet, on désigne par a' et c' les paramètres de la maille quadratique, les paramètres de la maille orthorhombique sont tels que

$$a \approx 2a',$$
$$b \approx a',$$
$$c \approx 2c'.$$

Il est probable que les structures de ces deux séries de composés possèdent les mêmes caractères. Nous nous proposons de le démontrer ultérieurement.

Dans le cas de l'holmium, qui constitue la frontière entre les deux séries, l'oxytellurure peut exister avec les deux types cristallins : préparé à 800°C et au-dessous, il est quadratique, isotype des oxytellurures des lanthanides légers, et a les paramètres suivants :

$$a = 3,92\ \text{Å}, \qquad c = 12,38\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 3,158.$$

Préparé à 1000°C et au-dessus, il possède la forme cristalline des oxytellurures lourds (tableau I). Le passage de la première à la seconde forme est assez lent, et ne se manifeste que très partiellement au cours d'une

analyse thermique différentielle. La transformation est totale lorsqu'on chauffe la première forme une heure à 1200°C. Le passage inverse ne peut être réalisé en chauffant par exemple 7 jours à 750°C. Il s'agit donc vraisemblablement d'une transformation monotrope.

On relève d'autre part que le réseau quadratique est relativement plus dense que le réseau orthorhombique, puisqu'on observe dans le cas de Ho_2O_2Te, une augmentation des volumes moléculaires de 7,25 % en passant de la forme quadratique de basse température à la forme orthorhombique de haute température. Cette variation est à relier à l'irréversibilité de la transformation, et peut se comprendre à partir de la structure cristalline des oxytellurures quadratiques : les couches planes $[LO]_n$ qui sont présentes dans leurs réseaux, ont des dimensions qui décroissent dans la série, par suite de la contraction lanthanidique. A partir de l'holmium, leurs dimensions sont insuffisantes pour recevoir entre elles les volumineux ions de tellure, et la structure change pour accorder un emplacement plus grand au tellure. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les paramètres des oxytellurures quadratiques, qui décroissent régulièrement du lanthane au dysprosium, ne varient plus de Dy_2O_2Te à Ho_2O_2Te : pour ces deux composés la contraction lanthanidique ne se manifeste plus car le tellure a, dès le dysprosium, un emplacement juste suffisant pour sa taille, et impose ses dimensions à l'ensemble du réseau.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) M.-P. Pardo, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 937.
(2) R. Ballestracci, *Thèse Sciences*, Grenoble, octobre 1967.
(3) P. M. Raccah, J. M. Longo et H. A. Eick, *Inorganic Chemistry*, 6, 1967, p. 1471.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme d'équilibre des phases solide et liquide du système sulfate de potassium-carbonate de potassium.* Note (*) de MM. René Barde, André Heuzé, Jacques Dubois et Jacques Millet, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'études physicochimiques du procédé de conversion magnétohydrodynamique en cycle ouvert, il apparaît opportun de préciser les propriétés de composés alcalins à haute température. Dans ce but il a été procédé à la détermination du diagramme d'équilibre de phases solide et liquide du système sulfate de potassium-carbonate de potassium, sous atmosphère d'anhydride carbonique.

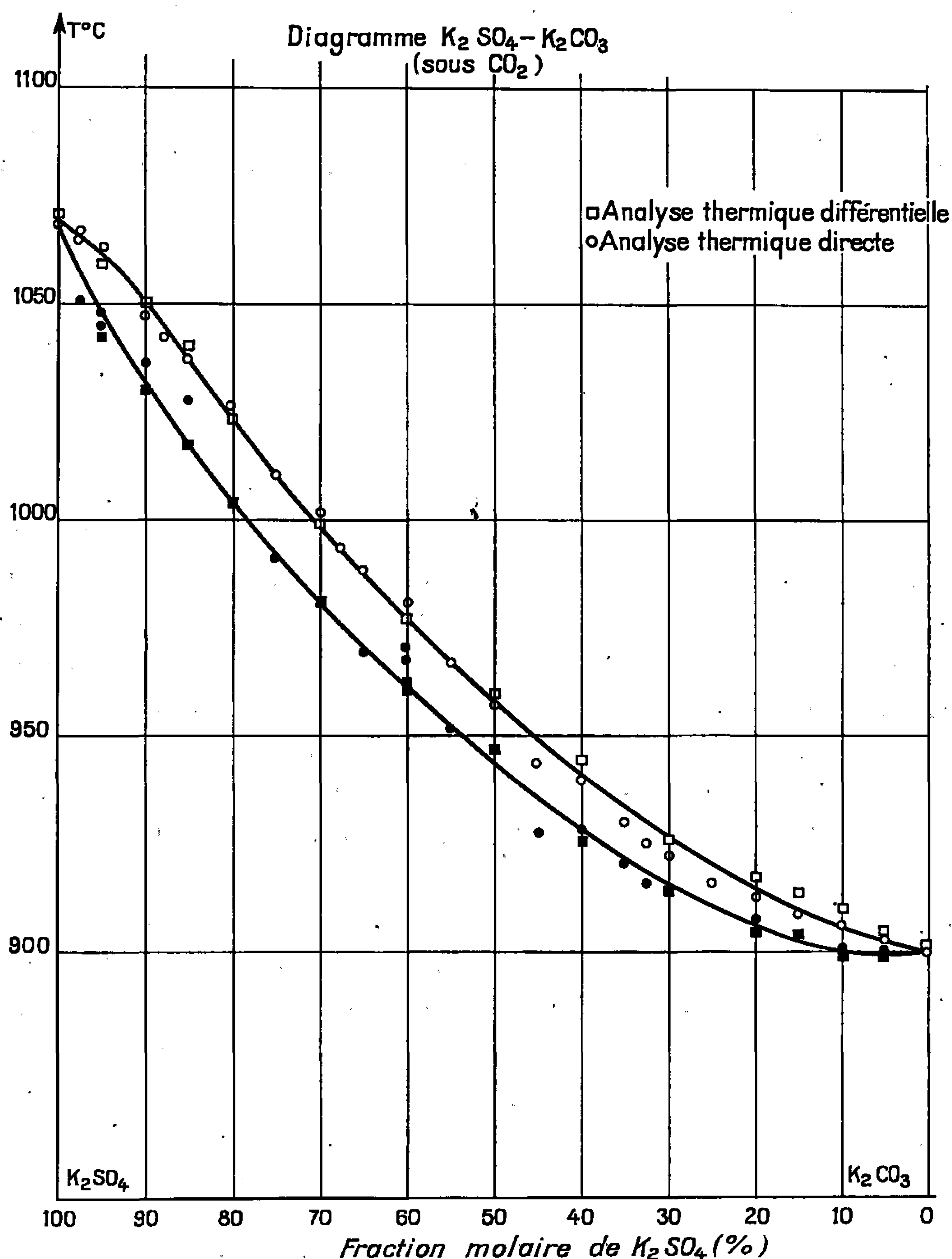
Les plasmas utilisés en conversion magnétohydrodynamique à cycle ouvert, sont obtenus en ensemençant les produits de combustion d'hydrocarbures contenant des composés soufrés par des sels de potassium. La mise au point du procédé suppose la connaissance des propriétés physicochimiques des condensats, qui renferment principalement du sulfate et du carbonate de potassium. Les données concernant ces deux corps à haute température, apparaissant comme très fragmentaires dans la littérature, nous nous sommes attachés à les préciser. Les résultats rapportés ici, concernent le diagramme d'équilibre entre phases solide et liquide du système sulfate de potassium-carbonate de potassium.

L'étude bibliographique a montré une dispersion notable des valeurs antérieures [(1), (2)] concernant les points de fusion du carbonate et du sulfate de potassium purs. Effectivement, si le point de fusion du sulfate ne varie, selon les auteurs, qu'entre 1069 et 1076°C, celui du carbonate est compris entre 885 et 909°C, ce qui peut être imputé aux variations des conditions expérimentales, notamment à la nature de l'atmosphère gazeuse au-dessus du sel étudié. Par ailleurs, les travaux portant sur le diagramme carbonate de potassium-sulfate de potassium [(3), (4), (5)] sont anciens et le plus souvent imprécis; de plus, la courbe du solidus n'a jamais été déterminée.

Conditions expérimentales. — Deux techniques ont été utilisées pour l'établissement du diagramme : l'analyse thermique directe et l'analyse thermique différentielle.

En analyse thermique directe, la température de l'échantillon (50 g environ) mesurée par un thermocouple en platine-platine rhodié à 10 % de rhodium, est directement enregistrée sur un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot « Sefram ».

Le dispositif d'analyse thermique différentielle comporte, selon la technique habituelle, une enceinte constituée d'un tube d'alumine contenant trois creusets de platine, l'un renfermant l'échantillon étudié (de l'ordre de 0,1 g) et les deux autres de la poudre d'alumine calcinée servant de référence. Un enregistreur galvanométrique « XY » enregistre la courbe mesu-



rant la différence de température ΔT entre l'échantillon et une référence, en fonction de la température T de l'autre référence. L'enceinte est placée dans un four électrique dont les variations de température sont imposées par un régulateur à programme réglé à 20°C.mn^{-1}.

Les produits utilisés de provenance « Merck » ou « Prolabo R. P. », légèrement hygroscopiques, sont séchés à 400°C sous courant gazeux sec (argon pour le sulfate et anhydride carbonique pour le carbonate); les mélanges sont effectués sous anhydride carbonique sec et homogénéisés par agitation mécanique.

Choix de l'atmosphère gazeuse contrôlée. — Une étude antérieure des carbonates alcalins fondus ([6]) a montré que le maintien d'une pres-

sion partielle d'anhydride carbonique au-dessus du bain suffisait à lui conférer une composition constante.

Si l'on considère l'équilibre de dissociation du carbonate :



et les activités de l'ion oxyde et de l'anhydride carbonique dissous, la constante de dissociation est de la forme

$$|O^{2-}|.|CO_2| = K_S \text{ (constante à température donnée).}$$

L'activité de l'anhydride carbonique dissous pouvant être directement reliée à la pression partielle de ce gaz au-dessus du bain, on en déduit

$$|O^{2-}|.|P_{CO_2}| = \frac{K_S}{k} = K'_S.$$

Le milieu est dit stœchiométrique lorsque $|O^{2-}| = |CO_2|$, ce qui conduit à :

$$P^{st}_{CO_2} = \left(\frac{K'_S}{k}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dans le cas de l'eutectique ternaire de carbonates de lithium, potassium et sodium à 560°C, $K'_S = 10^{-6}$ et $k = 10^{-1}$, la pression d'anhydride carbonique à la stœchiométrie est voisine de 3.10^{-3} atm. Pour une pression partielle d'anhydride carbonique supérieure à $P^{st}_{CO_2}$, il y a excès d'anhydride carbonique et le milieu est dit « acide »; au-dessous de cette pression, le milieu est « basique » par excès d'ion oxyde.

Dans le cas des mesures d'analyse thermique portant sur les carbonates, il faudrait, pour être rigoureux, opérer sous une pression d'anhydride carbonique égale à celle correspondant à la stœchiométrie. En fait, nous avons constaté que le point de fusion du carbonate de potassium était indépendant de la pression d'anhydride carbonique dans l'atmosphère gazeuse au-dessus du bain, pour autant que celle-ci soit supérieure ou égale à la tension de dissociation [(7), (8)] [5.10^{-3} atm à 900°C et 2.10^{-2} atm à 1050°C selon (7)].

Par suite, toutes les expériences, en analyse thermique directe comme en analyse différentielle, ont été conduites sous circulation d'anhydride carbonique à la pression atmosphérique. L'absence d'une pression d'anhydride carbonique fixée rend compte de la divergence des valeurs rencontrées concernant le point de fusion du carbonate de potassium pur; la détermination de ce point sous air revient à opérer en milieu basique (la pression de gaz carbonique dans l'air étant voisine de 3.10^{-4} atm) alors que celle sous argon n'a pas de sens du fait de l'évolution du carbonate au cours du temps avec formation d'oxyde.

Résultats. — L'analyse thermique directe a donné 1069 ± 3°C comme point de fusion du sulfate pur et l'analyse thermique différentielle

1070 ± 3°C, résultats en accord avec la valeur admise de 1069°C. En ce qui concerne le carbonate de potassium on trouve respectivement 901 et 902°C (± 3°C) par analyse directe et analyse thermique différentielle. Ces valeurs rejoignent celle de Reisman lors de mesures sous atmosphère de CO_2.

Le diagramme sulfate de potassium-carbonate de potassium reporté sur la figure 1 a été tracé en tenant compte des déterminations expérimentales par les deux méthodes utilisées, l'échelle des abscisses correspondant à la fraction molaire de sulfate de potassium dans le mélange considéré. Il montre une miscibilité totale des deux constituants et présente l'aspect d'un fuseau. Pour les faibles teneurs en sulfate ($x_{K,SO_4} < 0,3$) les températures des liquidus et solidus sont voisines et peu supérieures à la température de fusion du carbonate pur. Pour les teneurs en sulfate plus élevées, les températures d'équilibre de phases croissent régulièrement et presque linéairement. Pour un mélange donné, le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue dans un intervalle de température restreint qui n'excède pas 20°C.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) LORENZ et HERZ,, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 145, 1915, p. 89; ROBERTS, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 386; S. MUKINOV, *Izvest. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Nauk S. S. S. R.*, 12, 1939, p. 19; K. K. AKOPOV et A. G. BERGMAN, *Zhur. Obshch. Khim.*, 25, 1955, p. 3; A. G. BERGMAN et A. K. SEMENTSOVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, n° 2, 1958, p. 391.

(2) LE CHATELIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1887, p. 301; A. G. BERGMAN et A. K. SEMENTSOVA, *Zhur. Neorg. Chim.*, 3, n° 2, 1958, p. 401; Z. SACKUR, *Electrochem.*, 16, 1910, p. 650; A. REISMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 807; G. J. JANZ et MAX R. LORENTZ, *J. Chem. Eng. U. S. A.*, 6, n° 3, 1961, p. 321.

(3) LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 352.

(4) AMADORI, *Atti. Linc.*, 21, n° 5, 1912, p. 70.

(5) N. S. KURNAKOV et S. F. ZHEMCHUZHNYI, *Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch.*, 39, 1907, p. 119.

(6) J. DUBOIS, *Thèse*, Université de Paris, 1964; *Ann. Chim.*, 10, n°s 3-4, 1965, p. 145-186.

(7) LEBEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 6, 1905, p. 426.

(8) J. DUBOIS, Résultats non publiés.

(*Électricité de France, Direction des Études et Recherches, 12, place des États-Unis, Paris, 16e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les schémas réactionnels d'une préparation de l'hydrure de béryllium.* Note (*) de M. **Jean Mounier**, présentée par M. Henri Moureu.

Les craquages thermiques du ditertiobutylbéryllium et de son éthérate mettent en jeu plusieurs réactions.

Dans le premier, il y a compétition entre la formation de BeH_2 et d'isobutène, d'une part, et celle de Be et d'isobutane d'autre part. La proportion de BeH_2, faible, croît cependant avec la température.

Dans le second, l'oxydation de BeH_2 par l'éther vient se superposer aux réactions précédentes. Elle inhibe la décomposition de BeH_2 qui résulte de l'hydrogénation de l'isobutène en isobutane et la proportion de BeH_2 est considérablement accrue.

L'hydrure de béryllium peut être préparé à un taux supérieur à 70 % en poids par deux méthodes proposées par Coates [(1), (2)]. Le craquage du monoéthérate de ditertiobutylbéryllium (DTB Be, Et_2O), qui est la première d'entre elles, a été étudié en détail (3). Il apparaît qu'il ne se fait avec un rendement correct que pour des conditions expérimentales rigoureusement définies.

J'ai repris (4) l'étude systématique des variables accessibles du craquage de Coates, que j'ai comparé avec celui de DTB Be non éthéré. Ceci conduit à une interprétation du mécanisme de ces deux réactions.

Conditions optimales de la préparation de Coates. — De nombreuses variables ont été étudiées. Parmi celles-ci on doit principalement retenir la température finale, le temps de pyrolyse et la pression.

Pour 6 h de craquage à température croissante et sous 100 torr, selon un programme de Head (3), la température finale optimale est voisine de 180°C et le produit final contient en moyenne 76 % de BeH_2. Il n'en contient plus que 70 % à 190° et seulement 30 % à 150°.

Le pourcentage en BeH_2 est plus faible aussi pour un temps de pyrolyse supérieur à 7 h et pour une pression supérieure à 250 torr.

J'ai pu arriver exceptionnellement à un produit contenant plus de 85 % de BeH_2, ce qui est un progrès par rapport aux préparations de mes prédécesseurs.

Craquage de DTB Be. — Celui-ci a été fait dans les mêmes conditions que le précédent. La teneur du produit final en BeH_2 est beaucoup plus faible (30 % en moyenne).

Analyse des produits de craquage de DTB Be. — L'analyse la plus intéressante est la chromatographie des gaz dégagés au cours d'une pyrolyse à température croissant linéairement en fonction du temps. Il y a présence d'isobutane à côté de l'isobutène normalement attendu [*voir* réaction (*a*)]. Le rapport isobutane/isobutène, de l'ordre de 1 en dessous de 85°C, décroît jusqu'à 0,25 lorsqu'on atteint 150°C.

Analyse des produits de craquage de DTB Be, Et_2O. — *a.* L'analyse élémentaire de l'hydrure final donne les résultats suivants rapportés à 100 g :

[A] C(17,20 ([5]), H(15,75) ([5]), Be(61,70) ([6]).

Par différence il y a donc (5,35) d'oxygène et ceci est le fait fondamental.

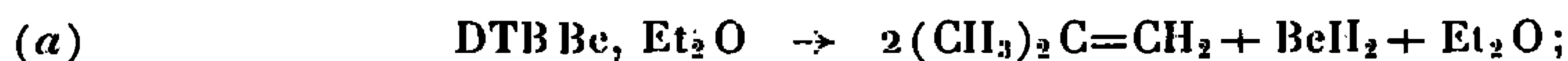
L'analyse infrarouge de ce même produit fait ressortir, à côté des bandes attribuées par Coates à BeH_2 ([3]), la présence de bandes propres à BeO et à des groupements tertiobutyles. Par ailleurs, il n'y a pas d'éther.

Les gaz de son hydrolyse acide, analysés par chromatographie, sont formés à côté d'une part prépondérante d'hydrogène, d'une fraction non négligeable d'isobutane (1,5 %).

b. En cours de pyrolyse, l'analyse des gaz dégagés fait apparaître, à côté de l'isobutène normalement attendu, de petites quantités d'isobutane et aussi d'éthane. Le rapport éthane/isobutène varie avec le temps; toujours supérieur à 1 il peut atteindre 6. Le rapport isobutane/isobutène est toujours inférieur à 0,01 et décroît avec le temps jusqu'à 0,0014. Il est donc considérablement plus faible qu'avec DTB Be.

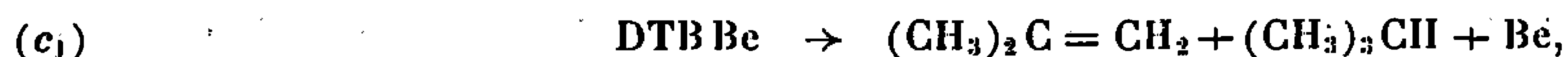
Interprétation des résultats. Schémas réactionnels. — L'ensemble de ces faits est interprétable de façon unique.

La présence de conditions optimales de craquage est duc à la compétition des deux réactions :

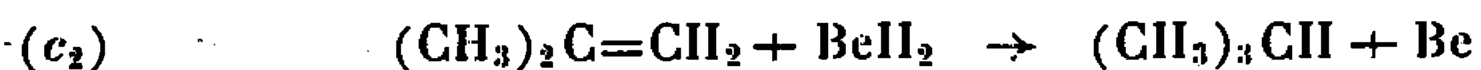

(*a*) $\text{DTB Be, Et}_2\text{O} \rightarrow 2(CH_3)_2C{=}CH_2 + BeH_2 + Et_2O;$


(*b*) $BeH_2 \rightarrow Be + H_2.$

Le craquage (*b*) qui intervient déjà en dessous de 200°C contrarie (*a*). La présence d'isobutane dans les deux craquages est due, soit à


(c_1) $\text{DTB Be} \rightarrow (CH_3)_2C = CH_2 + (CH_3)_3CH + Be,$

soit à


(c_2) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + BeH_2 \rightarrow (CH_3)_3CH + Be$

En fait, (*a*) + (*b*) + (c_1 ou c_2) régissent le craquage de DTB Be. Le craquage de DTB Be, Et_2O par contre, produit, en plus, BeO et C_2H_6. Or, l'oxygène présent ne peut provenir que de l'éther, il y a donc l'oxydo-réduction,


(*d*) $Et_2O + BeH_2 \rightarrow BeO + 2C_2H_6.$

La diminution considérable de la proportion d'isobutane lorsqu'on passe du craquage de DTB Be à celui de l'éthérate doit être attribuée à la compétition entre (*c*) et (*d*), et plus précisément entre (c_2) et (*d*), si l'on oppose le caractère base de Lewis de l'oxygène dans l'éther au caractère assez acide de Be dans BeH_2, et si l'on comprend que la réaction (*d*) est à un seul centre et que (c_2) est *a priori* complexe.

Caractéristiques de « l'hydrure ». — En considérant que tout l'oxygène est engagé sous forme de BeO et que le reste de Be est engagé dans BeH_2 une première conversion de l'analyse [A] donne :

[B] BeO (8,36), BeH_2 (71,73), restes C, H (19,91),

mais les restes C, H sont *a priori* des groupements ditertiobutyles (DTB) En référence au carbone, cela devrait conduire à $(C, H)_{DTB} = 20,43$ au lieu de (19,91) et à une somme égale à 100,52 au lieu de 100.

Cependant, il est logique de penser que cet hydrure est un polymère $(DTB).Be.(BeH_2)_x.(DTB)$ avec des DTB en bout de chaîne; en effet, le produit est insoluble dans les solvants non destructifs, il ne peut pas être purifié par extraction et il présente un aspect fibreux. Par ailleurs, il est concevable qu'il puisse y avoir de faibles quantités de Be libre. Un bilan d'analyse permet alors de convertir [A] en :

[C] polymère (89,65), BeO (8,36), Be (2,00)

La longueur moyenne du polymère correspond à $\bar{x} = 69,29$ et à un pourcentage pondéral de 68,39 pour BeH_2 engagé.

Le polymère participe au produit par

$$BeH_2 (68,39) + Be (0,81) + DTB (20,45) = 89,65.$$

Un échantillon issu d'une autre de mes préparations et conservé un an sans précaution spéciale a pour analyse [7]

[A′] C (10,44), H (16,50), Be (67,81), O (5,25).

Ceci correspond à $\bar{x} = 136,2$.

« BeH_2 » serait donc un polymère unidimensionnel à chaîne courte.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) Coates et Glockling, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2526.
(2) Banford et Coates, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5591.
(3) Head, Holley et Rabideau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3687.

(4) Sous contrat D. R. M. E. nº 66-34012-00-480-75-0-1.

(5) Analyse du Centre de Microanalyse C. N. R. S.
(6) Analyse faite au laboratoire.
(7) Communication personnelle de M. Ducros (C. E. P. A.).

(*Laboratoire des Acides minéraux, associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

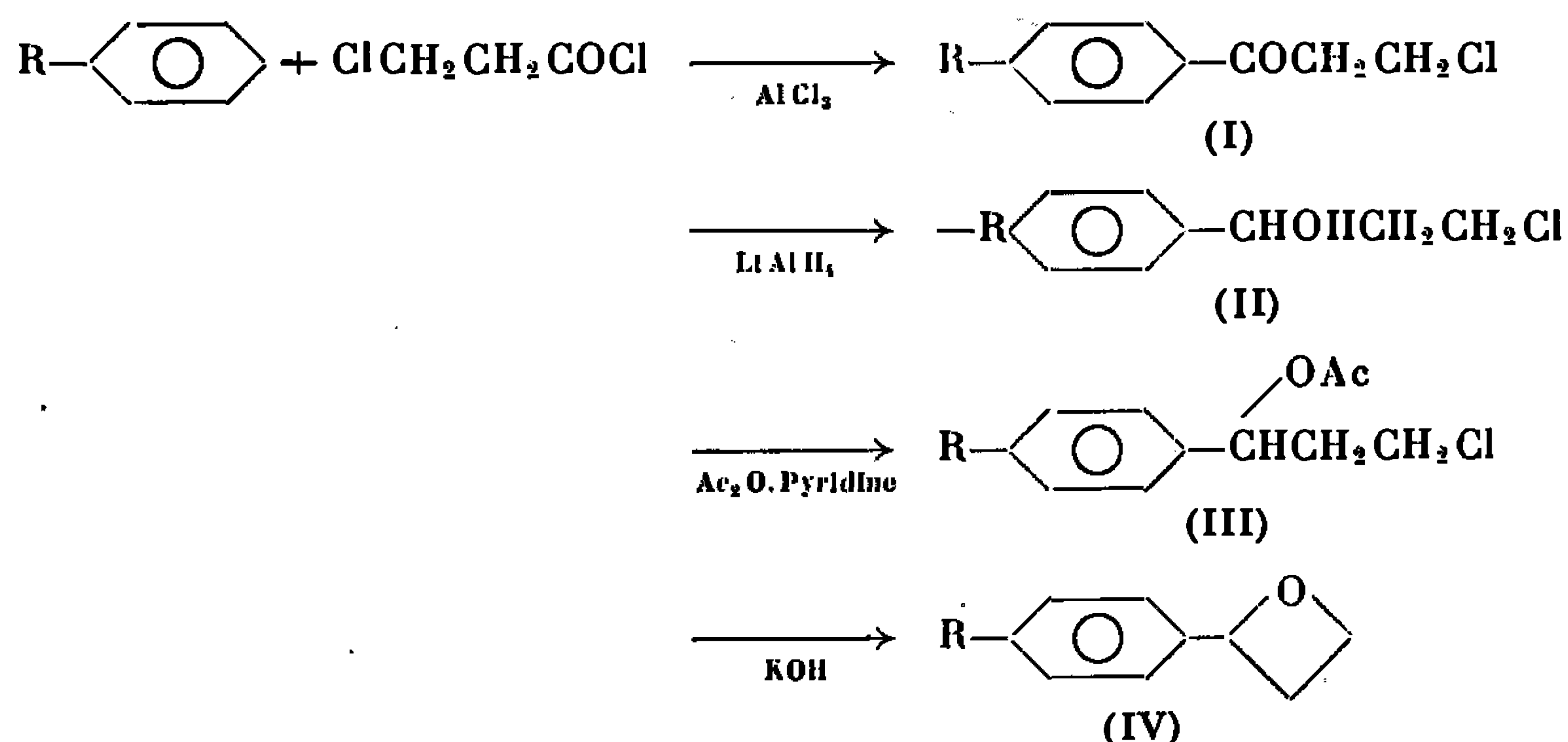
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des aryl-2 oxétannes.*

Note (*) de Mme **Catherine Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse des parachloro-, paraméthyl- et paraméthoxy-2 oxétannes est effectuée par réduction des β-chloropropiophénones parasubstituées correspondantes. Dans le cas de la β-chloroparaméthoxypropiophénone, l'étude de la réduction montre que les meilleures conditions sont obtenues avec l'hydrure : $LiAlH_4$ et la pyridine.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié le mécanisme de la réaction de la thiourée avec les alcoyl-2 oxétannes et le phényl-2 oxétanne. Afin d'élucider l'orientation de la coupure de cet hétérocycle en fonction de la densité électronique sur le carbone voisin de l'atome d'oxygène, nous avons cherché à synthétiser des phényl-2 oxétannes substitués en para par des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons.

La synthèse de ces oxétannes a été réalisée selon la méthode de Searles et coll. [2] résumée dans le schéma ci-dessous avec $R = Cl$, CH_3 ou CH_3O



Lors de la préparation des β-chloroparaméthyl- et β-chloroparachloropropiophénones décrites par Hanning et Luther [3], Sakar et Adanis [4], Hickson et Welch [5] nous avons observé en infrarouge une bande vers 750 cm^{-1} qui dénote la présence d'une trace de dérivé orthosubstitué, indécelable toutefois en R. M. N.

La suite des réactions (réduction et acétylation) a été effectuée sur le mélange d'isomères. La purification a été faite par distillation fractionnée des chloroacétates (III) ($R = CH_3$ et Cl) dont le spectre infrarouge ne présente que la bande vers 850 cm^{-1} caractéristique du noyau benzénique 1-4 disubstitué.

Les spectres de R. M. N. des chloroalcools (II) et des chloroacétates (III) montrent qu'il n'y a pas eu déshalogénation de la chaîne latérale (absence de triplet CH_3 vers $\tau = 9$).

Les deux oxétannes (IV) ($R = CH_3$ et Cl) sont des liquides $É_5$ 95° ($R = CH_3$) et $É_4$ 88° ($R = Cl$) avec la bande caractéristique en infrarouge du cycle oxétanne à 980 cm^{-1}.

Synthèse de la paraméthoxyphényl-2 oxétanne. — La réduction de la chlorocétone correspondante (I) ($R = CH_3O$) obtenue selon Profft et coll. [6] par $LiAlH_4$ dans les conditions que nous avons employées précédemment s'est montrée impossible.

L'effet mésomère du méthoxy augmente considérablement la densité électronique au niveau du carbonyle et nous avons dû mettre au point une technique qui permette la réduction de la fonction cétone tout en évitant la déshalogénation de la chaîne latérale.

Les résultats des essais que nous avons effectués sont résumés dans le tableau I. L'étude du produit brut de la réaction permettait de carac-

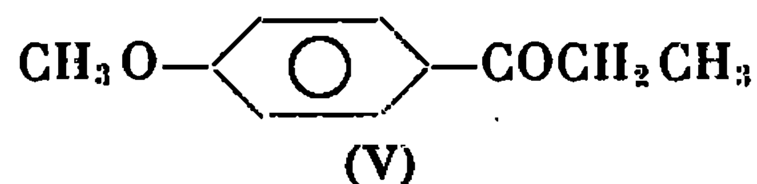
TABLEAU I.

Cétones (moles).	Agent réducteur (moles)	Solvant et température (°C).	Infrarouge.	R. M. N.
0,05.......	$AlLiH_4$ 0,0165	Éther 20	C=O + C—OH —	CH_3 +
0,05.......	$AlLiH_4$ 0,0125 $AlCl_3$ 0,0375	Éther 20	C=O + C—OH —	– –
0,05.......	KBH_4 0,025	T. H. F. 50	C=O + C—OH —	– –
0,05.......	KBH_4 0,055	Éthanol 75	C=O — C—OH +	CH_3 +
0,05.......	$AlLiH_4$ 0,025	Pyridine 20	C=O — C—OH +	CH_3 —

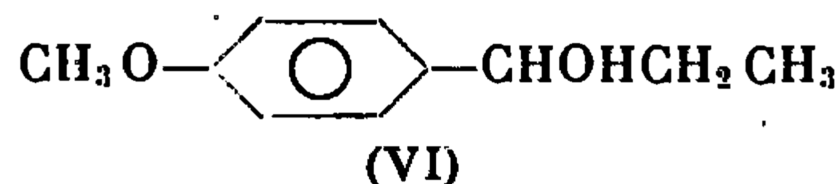
TABLEAU II.

Oxétannes.	R. M. N.	Analyse. % calculés.	Analyse. % trouvés.
$R = CH_3$	Singulet $\tau = 3,1$......... Triplet $\tau = 4,5$......... Multiplet $\tau = 5,5$......... Multiplet $\tau = 7,4$......... Singulet $\tau = 7,8$.........	C 81,08 H 8,10	80,81 8,27
$R = Cl$	Singulet $\tau = 2,8$......... Triplet $\tau = 4,45$......... Multiplet $\tau = 5,5$......... Multiplet $\tau = 7,5$.........	C 64,09 H 5,34 Cl 21,06	64,33 5,55 21,20
$R = CH_3O$	Quadruplet $\tau = 3$........... Triplet $\tau = 4,45$......... Multiplet $\tau = 5,5$......... Singulet $\tau = 6,2$......... Multiplet $\tau = 7,4$.........	C 73,16 H 7,32	72,61 7,58

tériser la fonction cétone du produit de départ (bande C=O à 1700 cm^{-1}, la fonction alcool (II) (R = CH_3O) (bande à 3 200 cm^{-1}) et la présence éventuelle des produits déshalogénés (V) ou (VI) (triplet en R. M. N. à $\tau = 9,2$).



(V)



(VI)

L'hydrure de lithium et d'aluminium en solution dans la pyridine [7] est donc le réactif le meilleur. L'alcool obtenu (II) (R = CH_3O) n'a pas pu être purifié par distillation et a dû être acétylé brut : l'acétate (III) (R = CH_3O) a été distillé puis cyclisé par la potasse en oxétanne (IV) (R = CH_3O), $É_{10}$ 128°, très hygroscopique.

Tous les composés décrits dans cette Note ont donné des spectres dans l'infrarouge et de R. M. N., et des analyses centésimales qui confirment les structures que nous leur avons attribuées. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) C. Schaal, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 309.
(2) S. Searles Jr, K. A. Pollart et E. F. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 948.
(3) E. Hanning et M. Luther, *Pharmazie*, 17, 1962, p. 977.
(4) A. Sarkar et D. A. Adams, Brevet U. S. 3.13.080.
(5) Hickson et Welch, Brevet Brit. 993.055.
(7) E. Profft, F. Runge et A. Jumar, *J. Prakt., Chimie*, (4), 1954, p. 57.
(8) P. T. Lansbury, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 429.

(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de la phénylglyoxylamide et de l'acide phénylglyoxylhydroxamique.* Note (*) de MM. **Joseph Armand**, **Pierre Souchay** et Mlle **Françoise Valentini**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrolyse de $C_6H_5COCONH_2$ fournit la mandélamide et une diphényltartramide; cette dernière est un diastéréoisomère pur. Avec $C_6H_5COCONHOH$ on obtient la mandélamide et un acide amido-hydroxamique.

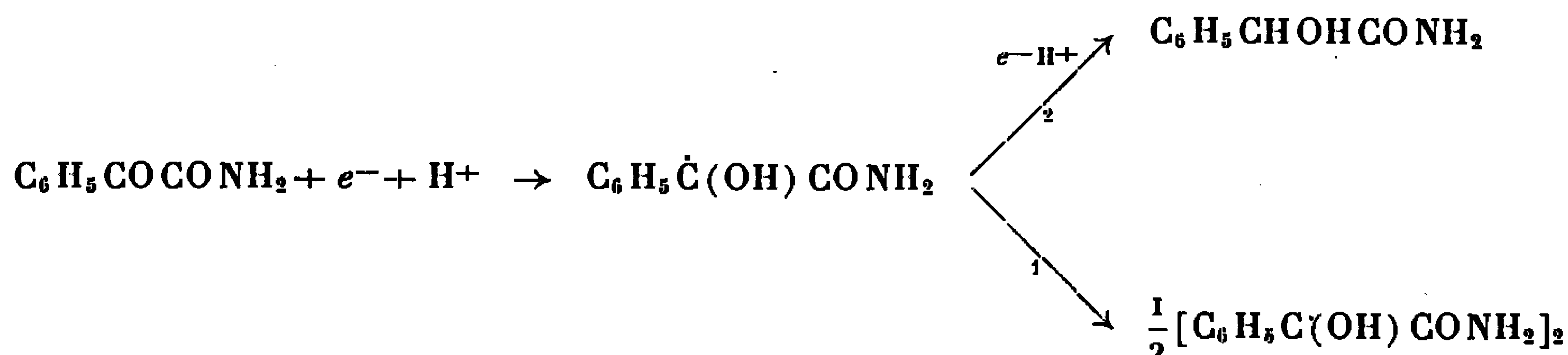
Les acides hydroxamiques RCONHOH sont réduits facilement par voie chimique en amide [1]; par polarographie on obtient des vagues de $E_{1/2}$ très négatif [exemple : $C_6H_5CONHOH$, — 1,8 V à pH 3-9 [2]]. On pouvait penser favoriser la réduction par la présence d'un CO en α; l'étude de $C_6H_5COCONHOH$ nous a conduits à préciser également la réduction électrochimique de $C_6H_5COCONH_2$ que nous décrirons d'abord.

A. Phénylglyoxylamide $C_6H_5COCONH_2$ [3]. — 1. *Polarographie.* — Entre pH 0 et 13 on obtient une vague de hauteur voisine de 1,7 $\mathcal{F}$ ($c = 2.10^{-3}$ M, 20 % de méthanol), contre environ 2 $\mathcal{F}$ pour $C_6H_5COCOOH$ (pH 1-4); les $E_{1/2}$ sont voisins pour les deux substances.

2. *Électrolyses à potentiel contrôlé sur cathode de mercure.* — Avec une concentration 0,01 M et en nous plaçant sur le palier de la vague (exemple : pH 1,3, — 0,7 V, pH 5, — 1,25 V E. C. S.) on obtient un nombre de coulombs correspondant à $1{,}7_6$ $\mathcal{F}$ soit sensiblement la hauteur de la vague polarographique, et l'on observe l'apparition d'un léger précipité blanc. A la concentration $6{,}66.10^{-2}$ M (150 ml dont 50 de méthanol) on obtient à pH 1-1,5 un précipité blanc I qui, après lavage à l'eau, à l'éther et séchage sur H_2SO_4 pèse 0,3 g. Le filtrat, évaporé à 25°, laisse un produit blanc II qui, après lavage à l'eau glacée est séché sur H_2SO_4 (poids : 1,05 g). Le nombre de faradays est environ 1,7.

II est l'amide $C_6H_5CHOHCONH_2$ pratiquement pure. Le fait connu [4] que $C_6H_5COCOOH$ donne par électrolyse l'acide diphényltartrique *d, l* en milieu acide laissait penser que le composé I était une diphényltartramide $[C_6H_5C(OH)CONH_2]_2$. Le point de fusion élevé (227°), l'insolubilité dans l'éther et la faible solubilité dans les solvants usuels, l'analyse (calculé %, C 64; H 5,33; N 9,33; trouvé %, C 64,01; H 5,78; N 9,16) et le spectre infrarouge en pastille de KBr montrant le CO d'une amide associée [ν(CO) 1650 cm^{-1}] le confirment tout à fait.

Il y a donc deux réactions concurrentes :



Les rendements par rapport à $C_6H_5COCONH_2$ sont d'environ 20 % en I et 70 % en II, ce qui correspond à un nombre de $\mathcal{F}$, $(1 \times 0{,}2) + (2 \times 0{,}7) = 1{,}6$, raisonnablement proche du nombre de $\mathcal{F}$ trouvé. A pH plus élevé la quantité de I augmente sensiblement; le nombre de $\mathcal{F}$ trouvé montre que le phénomène est plus compliqué et qu'il y a d'autres réactions que 1 et 2 (exemple : pH 2,2-2,8; $c = 6{,}66.10^{-2}$ M; trouvé : $1{,}3_5$ $\mathcal{F}$ et $0{,}7_2$ g de I). Cependant on peut penser que les polarogrammes et les électrolyses à $c = 0{,}01$ M correspondent essentiellement à l'ensemble des deux réactions 1 et 2, cette dernière étant prépondérante.

Remarque. — Par réduction chimique à $c = 6{,}66.10^{-2}$ M (Zn, H_2SO_4) on n'obtient pas de I mais seulement II (Rdt 70 %).

3. *Nature de la diamide I.* — Par action de HCN sur le benzile suivie de l'hydratation de la cyanhydrine obtenue, on prépare une diamide III $[C_6H_5C(OH)CONH_2]_2$ ([5]). III présente un spectre ultraviolet variant avec le pH à la façon de celui d'une base faible (pK_A $2{,}6_8$), voisin de celui de I à pH 1 mais très différent à pH 6-7 (λ_{max} 220 mμ, ε 18 000. Épaulement vers 235 mμ, ε 16 000); le spectre de I ne varie pas entre pH 0 et 7. Les spectres R. M. N. sont également différents : I multiplet entre 7 et 8.10^{-6}. III singulets à 6,94 et $3{,}6.10^{-6}$ dans un rapport 2,5 attribués à C_6H_5 et NH_2 respectivement.

La comparaison des spectres ultraviolet et R. M. N. permet d'affirmer que I contient au maximum 1 % de III et réciproquement : donc par action de HCN sur le benzile on obtient un diastéréoisomère et par réduction électrochimique on obtient l'autre. L'attribution (*d*, *l*-méso), à l'étude, sera donnée ultérieurement.

B. Acide phénylglyoxylhydroxamique $C_6H_5COCONHOH$ ([6]). — 1. *Polarographie.* — On obtient une seule vague de hauteur voisine de 3,3 $\mathcal{F}$ entre pH 0 et 12 ($c = 2\text{-}4.10^{-3}$ M); les $E_{1/2}$ sont très proches de ceux de $C_6H_5COCONH_2$. On note l'absence de dédoublement de la vague analogue à celui observé avec l'acide phénylglyoxylique ([7]), $C_6H_5COCONHOH$ étant, il est vrai, un acide plus faible (pK 7,05 à 20° et μ 0,05).

2. *Électrolyses à potentiel contrôlé sur cathode de mercure.* — L'étude a été limitée au milieu acide. Le tableau A montre que les résultats sont

TABLEAU A.

Concentration (mole/l).	pH.	E (E. C. S.) (volts).	Nombre de faradays.	Poids (g) de IV.	Poids (g) de II.
0,004	1,2	—0,9	3,6	–	–
0,01	1,2	—0,9	3,52	–	–
0,066 (150 ml)	1,2–1,4	—0,9	3,24	0,4	0,65
0,004	1,6	—0,9	3,65	–	–
0,01	1,6	—0,9	3,52	–	–
0,066 (150 ml)	1,5–2,5	—0,9	2,7	1	0,25
0,004	2,1	—1,05	3,9	–	–
0,01	2,1	—1,05	3,75	–	–
0,066 (150 ml)	2,1–2,9	—1,05	2,83	0,73	0,65
0,004	4,5	—1,25	4	–	–
0,01	4,6	—1,25	3,41	–	–
0,066 (150 ml)	4–4,6	—1,25	2,98	0,6	0,2

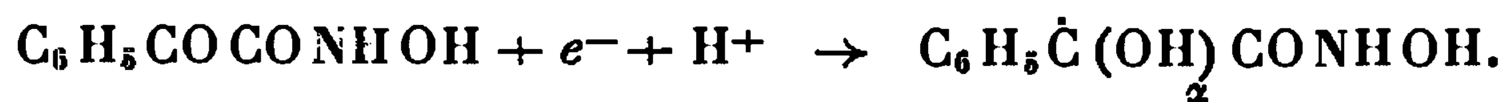
plus complexes qu'avec $C_6H_5COCONH_2$, le nombre de $\mathcal{F}$ variant avec le pH et la concentration. Dans tous les cas cependant le spectre ultraviolet de la solution électrolysée montre que le groupe CO voisin du phényle a été réduit.

A la concentration 0,066 M il se forme un précipité IV; l'évaporation du filtrat laisse un solide blanc qui, une fois lavé à l'eau glacée et séché sur H_2SO_4, correspond à la mandélamide II. L'analyse (calculé %, C 60,7; H 5,06; N 8,87; trouvé %, C 61,02; H 5,13; N 9,05) et les propriétés de IV laissent penser qu'il correspond à la formule NHOH—CO—C(OH) (C_6H_5)—C(OH) (C_6H_5)—CO—NH_2. Il est très soluble dans le méthanol, un peu dans l'éther et très peu dans l'eau; il présente un point de fusion élevé (210° déc.), une acidité faible (pK 9,3 à 20°, μ 0,01. CH_3OH 50 %) et donne avec $FeCl_3$ une coloration rouge cerise intense en milieu acide.

Ainsi obtenu IV est pratiquement pur (pour l'analyse on évapore partiellement une solution éthérée). Il ne contient pas de I, insoluble dans l'éther; de même l'évaporation du filtrat ne fournit que II et pas l'acide $C_6H_5CHOHCONHOH$.

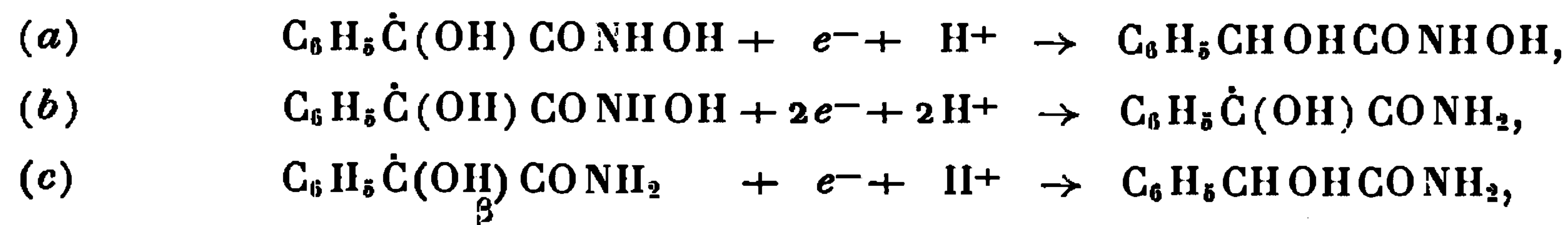
Remarque. — la réduction chimique à la concentration 0,066 M, par H_2SO_4 et Zn, ne donne ni I, ni IV; l'évaporation de la solution fournit la mandélamide II (Rdt environ 70 %).

3. *Mécanisme de la réduction.* — La formation de IV et la valeur proche des $E_{1/2}$ avec ceux de $C_6H_5COCONH_2$ montrent que le processus primaire est



$$C_6H_5COCONHOH + e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5\dot{C}(OH)_\alpha CONHOH.$$

Parmi les processus de réduction ultérieurs :



$$(a) \quad C_6H_5\dot{C}(OH)CONHOH + e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5CHOHCONHOH,$$

$$(b) \quad C_6H_5\dot{C}(OH)CONHOH + 2e^- + 2H^+ \rightarrow C_6H_5\dot{C}(OH)CONH_2,$$

$$(c) \quad C_6H_5\dot{C}(OH)_\beta CONH_2 + e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5CHOHCONH_2,$$

il semble que seuls les processus (b) et (c) interviennent. En ce qui concerne la soudure des radicaux elle peut être réalisée de trois façons : $\alpha + \alpha$, $\beta + \beta$ et $\alpha + \beta$. La soudure « mixte » $\alpha + \beta$ est, d'après nos résultats, largement prépondérante.

A la concentration $4 . 10^{-3}$ M, la hauteur des polarogrammes et le nombre de $\mathcal{F}$ trouvés par électrolyse laissent penser que la réduction en mandélamide est majoritaire. Aux concentrations plus élevées, la soudure des radicaux (d'ordre 2) devient plus importante, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de $\mathcal{F}$, la formation de IV correspondant à 2 $\mathcal{F}$. On peut enfin constater qu'en plus de la formation de II et IV représentant la majorité des réactions qui se déroulent, il se produit d'autres réactions en proportion variable selon le pH et la concentration, comme le montrent les quantités de II et IV recueillies et le nombre de $\mathcal{F}$ obtenus.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) OPEN-CHAIN NITROGEN COMPOUNDS, *P. A. S. Smith*, Benjamin, 1966, p. 91.
(2) N. K. YUSUPOVA et A. L. MARMAN, *Chem. Abstr.*, 58, 1957, p. 1530.
(3) Préparé selon C. L. ARCUS et B. S. PRYSDAL, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4018.
(4) R. E. JUDAY, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1010.
(5) F. MICHEEL, R. AUSTRUP et A. STRIEBECK, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 132.
(6) Préparé selon C. GASTALDI, *Gazz. Chim. Ital.*, 54, 1924, p. 590 (F 126°).
(7) R. BRIDCKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 12, 1947, p. 212.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux analogues de bases puriques : les pyrrolo-*[2.3-*d*] *pyridazines substituées en position* 4. Note (*) de

M. **Jean-Pierre Marquet**, Mme **Jeanine André-Louisfert** et M. **Émile Bisagni**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On décrit la synthèse de divers formyl-2 carbéthoxy-3 pyrroles et leur transformation en oxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazines. On étudie ensuite les possibilités d'accès aux (thioxo-4 dihydro-4.5)-, (chloro-4)- et (amino-4)-pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazines.

Les pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazines substituées en position 4 n'ont encore fait l'objet d'aucune étude dans le domaine de la chimiothérapie anticancéreuse. Du point de vue chimique même, très peu de travaux se rapportent à ce type de composés, seuls Fischer et coll. ayant décrit, à l'occasion de leurs nombreuses recherches sur les pyrroles, quelques produits polysubstitués de cette famille obtenus comme dérivés de caractérisation [(1), (2), (3)].

Afin de pouvoir les comparer, en ce qui concerne leurs éventuels effets biologiques, aux antagonistes des purines déjà connus [(4), (5)], nous avons préparé des composés de ce genre encore inédits et analogues de l'hypoxanthine, de la mercapto-6 purine ou de l'adénine.

Pour accéder à de telles molécules, nous avons d'abord dû mettre au point la synthèse de plusieurs formyl-2 carbéthoxy-3 pyrroles encore inconnus.

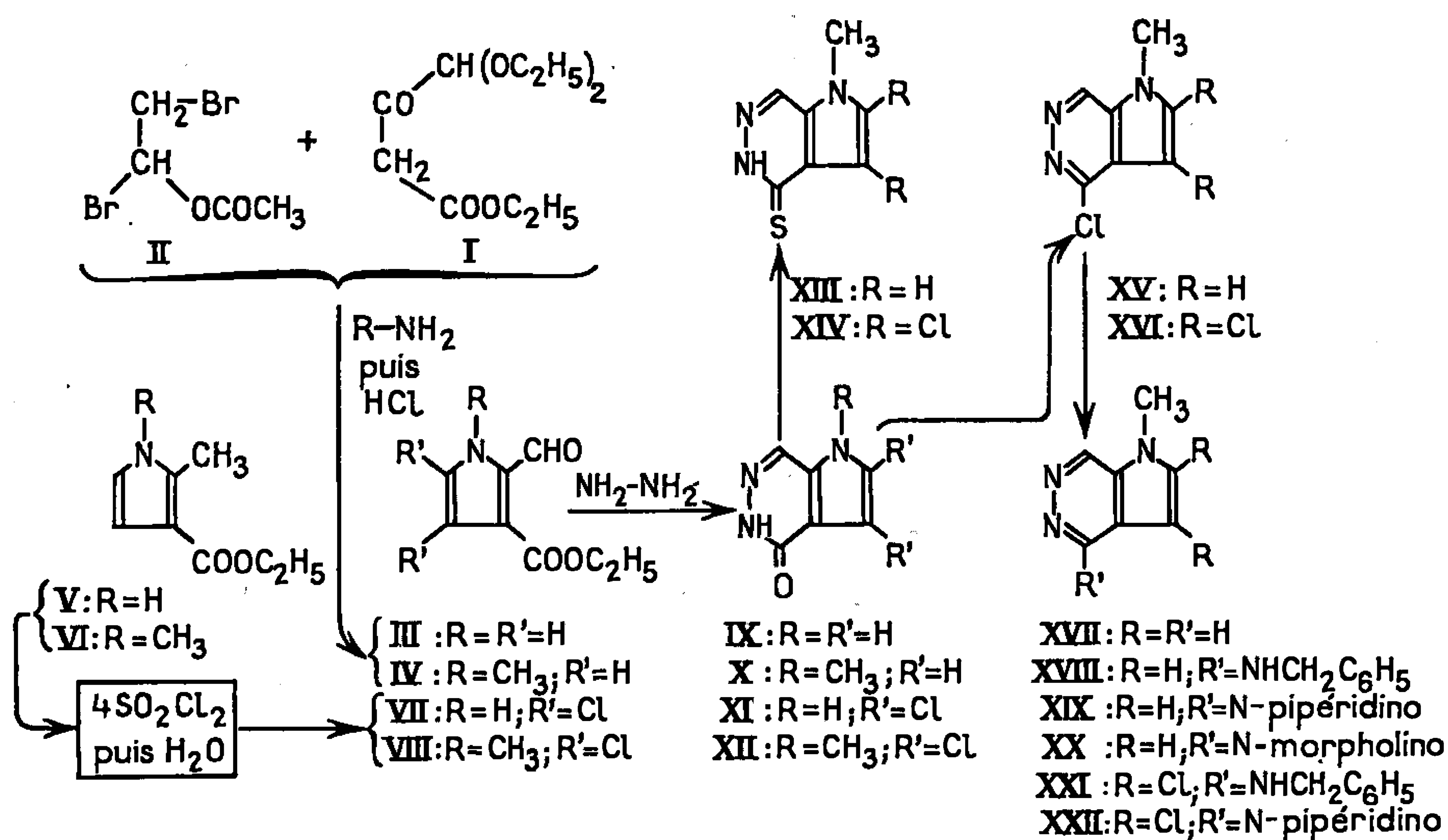
On obtient les formyl-2 carbéthoxy-3 pyrroles non substitués sur leurs positions 4 et 5 par application de la réaction de Feist (6) et Benary (7) à un mélange équimoléculaire de diéthoxy-4.4 oxo-3 butanoate d'éthyle (I) (8) et d'acétate d'α, β-dibromoéthyle (II), soit en présence d'ammoniaque, soit en présence de méthylamine. Après hydrolyse acide à 0° des acétals diéthyliques formés transitoirement, cette réaction engendre respectivement le formyl-2 carbéthoxy-3 pyrrole (III) (F 117°,5, Rdt 27 %), identique à celui déjà décrit dans une autre Note (9), et le méthyl-1 formyl-2 carbéthoxy-3 pyrrole (IV) (aiguilles incolores, de l'éther de pétrole, F 59°, Rdt 36 %).

D'autre part, lorsqu'on fait réagir quatre molécules de chlorure de sulfuryle sur les méthyl-2 carbéthoxy-3 pyrrole (V) et diméthyl-1.2 carbéthoxy-3 pyrrole (VI) dans des conditions déjà décrites pour deux cas similaires (8), on obtient respectivement, après hydrolyse des dérivés dichlorométhylés-dichlorés intermédiaires non isolés, le formyl-2 carbéthoxy-3 dichloro-4.5 pyrrole (VII) (aiguilles jaunes, du benzène, F 134°) et le méthyl-1 formyl-2 carbéthoxy-3 dichloro-4.5 pyrrole (VIII) (aiguilles incolores, de l'éthanol, F 56°).

Dans l'éthanol au reflux, l'hydrazine réagit avec les formyl-2 carbéthoxy-3 pyrroles (III), (IV), (VII) et (VIII) en donnant les oxo-4 dihydro-4.5

pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazines correspondantes (IX) à (XII) dont les spectres infrarouges, enregistrés avec les produits pastillés dans KBr, montrent des bandes C=O très intenses entre 1640 et 1663 cm^{-1}, ce qui indique qu'elles existent préférentiellement sous la forme lactame.

On obtient ainsi : l'oxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] (1 H) pyridazine (IX) (aiguilles incolores, de l'éthanol, F 347°), la méthyl-1 oxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (X) (microcristaux incolores, de l'éthanol, F 239°), la dichloro-2.3 oxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] (1 H)



pyridazine (XI) (microcristaux crème, pratiquement insoluble dans l'acide acétique, infusible à 350°) et la méthyl-1 dichloro-2.3 oxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XII) (aiguilles jaunes, de l'acide acétique, F 318°), qui sont des analogues de l'hypoxanthine.

Traitées par le pentasulfure de phosphore dans la pyridine, les pyrrolo-pyridazinones (X) et (XII) fournissent respectivement la méthyl-1 thioxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XIII) (paillettes crème, du chlorobenzène, F 282°) et la méthyl-1 dichloro-2.3 thioxo-4 dihydro-4.5 pyrrolo-(2.3-*d*) pyridazine (XIV) qui charbonne sans fondre avant 360° (microcristaux crème, de l'éthanol). Les spectres dans l'infrarouge de ces deux dérivés soufrés, analogues de la mercapto-6 purine, permettent de conclure qu'à l'état solide la forme thiolactame est prédominante (absence de bande SH, bandes NH situées respectivement à 3 080 et 3 050 cm^{-1}).

Contrairement aux composés (X) et (XII), les pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazinones (IX) et (XI), non substituées sur leur position 1, ne fournissent aucun produit défini avec le pentasulfure de phosphore et, dans ces deux cas particuliers, on enregistre un échec semblable avec l'oxychlorure de

phosphore. Cela confirme les résultats rapportés par Carbon ([10]) concernant la série voisine des imidazo-[2.3-*d*] pyridazines.

Cependant, l'oxychlorure de phosphore au reflux permet de transformer les composés (X) et (XII) en dérivés chlorés correspondants : méthyl-1 chloro-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XV) (aiguilles incolores, de l'éthanol, F 170° par projection) et méthyl-1 trichloro-2.3.4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XVI) (aiguilles incolores, de l'éthanol, F 218° par projection). La déchloration du composé (XV) par hydrogénation sur charbon palladié à la température et à la pression ordinaires, engendre la méthyl-1 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XVII) (paillettes incolores, du cyclohexane, F 111°).

Tous les agents nucléophiles ne permettent pas de remplacer l'atome de chlore des composés (XV) et (XVI).

Les amines telles que la benzylamine, la pipéridine et la morpholine attaquent bien ces deux dérivés chlorés dans le cellosolve en présence de carbonate de sodium, en conduisant aux amines secondaires et tertiaires correspondantes (XVIII) à (XXII), analogues de l'adénine, qui se présentent toutes sous forme de cristaux incolores (du cyclohexane en présence de charbon animal) : méthyl-1 benzylamino-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XVIII) (F 218°); méthyl-1 N-pipéridino-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XIX) (F 91°); méthyl-1 N-morpholino-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XX) (F 113°); méthyl-1 dichloro-2.3 benzylamino-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridazine (XXI) (F 107°) et méthyl-1 dichloro-2.3 N-pipéridino-4 pyrrolo-[2.3-*d*] pyridaizne (XXII) (F 160° instantané).

Au contraire, avec les mêmes dérivés chlorés (XV) et (XVI), l'hydrazine, l'ammoniac et le phénoxyde de sodium, utilisés dans diverses conditions, ne nous ont pas encore permis d'obtenir les dérivés substitués correspondants attendus.

Les analyses élémentaires sont conformes à celles des produits décrits.

(*) Séance du 23 octobre 1967.

([1]) H. Fischer, E. Sturm et H. Friedrich, *Ann.*, 461, 1928, p. 244.
([2]) H. Fischer, H. Beyer et E. Zancker, *Ann.*, 486, 1931, p. 55.
([3]) H. Fischer, A. Kirstalher et B. V. Zichlinski, *Ann.*, 500, 1932, p. 1-14.
([4]) R. K. Robbins, *J. Med. Chem.*, 7, 1964, p. 186.
([5]) L. L. Bennett et J. D. Smithers, *Biochem. Pharmacol.*, 13, 1964, p. 1331.
([6]) F. Feist, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 1539-1545.
([7]) E. Benary, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 493.
([8]) E. Bisagni, J. P. Marquet, J. André-Louisfert, A. Cheutin et F. Feinte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2796.
([9]) J. P. Marquet, E. Bisagni et J. André-Louisfert, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1175.
([10]) J. C. Carbon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6083.

(*Laboratoire de Synthèse organique de l'Institut du Radium-Biologie, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 110, *Orsay, Essonne.*)

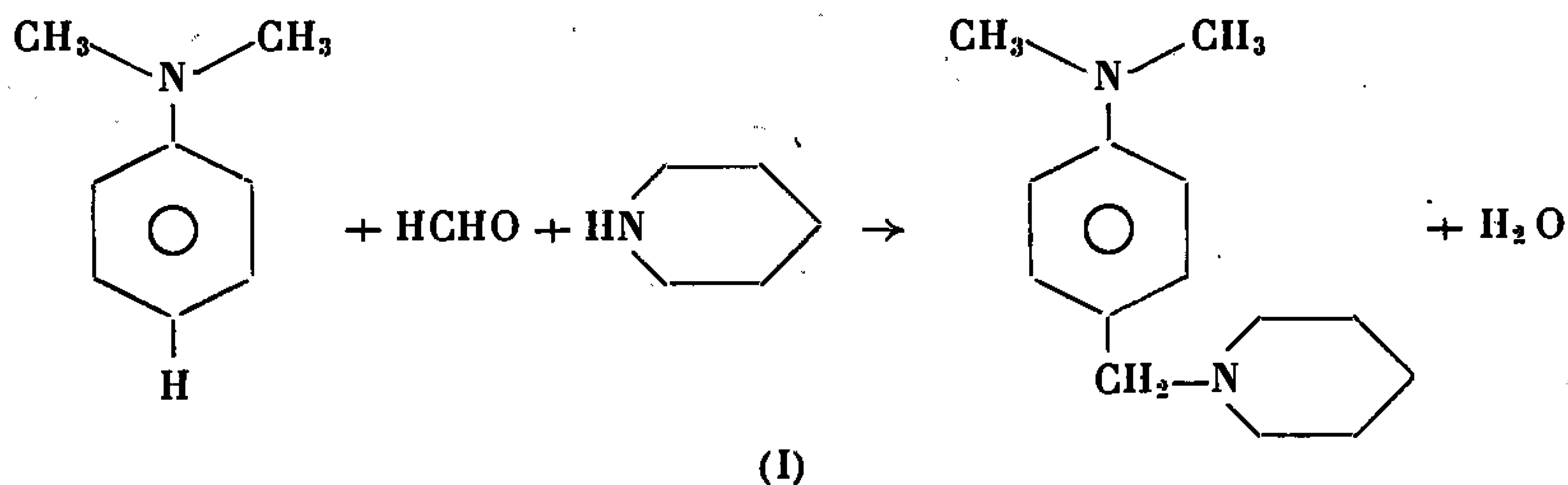
CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminométhylation des arylamines.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et **Jean-Michel Vierfond**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'aniline, soumise à l'action du formaldéhyde et d'une amine secondaire, ne subit pas l'aminométhylation attendue. La N-méthylaniline peut, en fonction de l'acidité, être aminométhylée à l'azote ou au carbone. Les diméthyl et diéthyl-anilines sont aminométhylées au noyau en position para, avec des rendements préparatifs. L'acidité du milieu joue, là encore, un rôle prépondérant.

Les analogies réactionnelles sont nombreuses entre phénols et arylamines; dans les deux cas, en effet, la présence d'un substituant donneur sur le noyau aromatique engendre des effets mésomères semblables avec activation vis-à-vis des substitutions électrophiles et orientation en ortho et para.

L'aminométhylation selon Mannich, largement étudiée dans le cas des phénols, ne paraît pas avoir été l'objet de travaux systématiques dans la série des arylamines.

Un travail de Tseou Heou Feo ([1]) rapporte l'aminométhylation de la diméthylaniline selon le schéma :



(I)

mais les dérivés aminométhylés des arylamines actuellement décrits ont été généralement obtenus par des procédés indirects [([2]), ([3])].

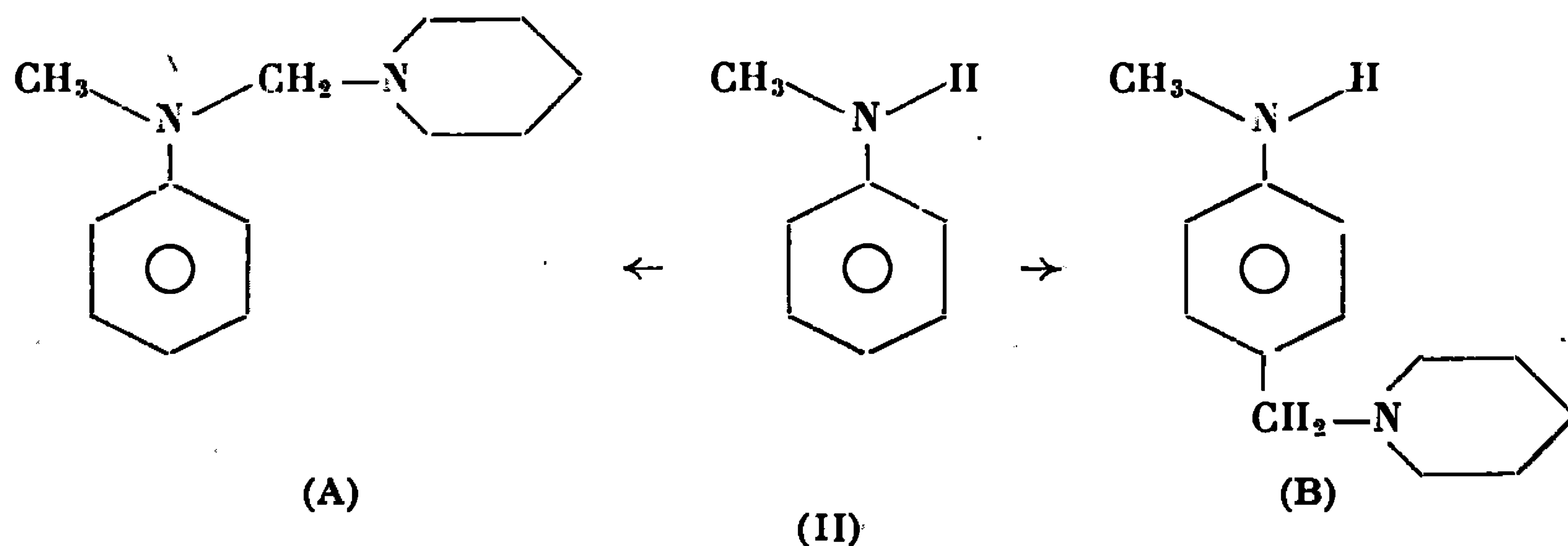
Nous avons donc entrepris l'étude de la réaction de Mannich appliquée aux arylamines et la présente Note est consacrée à nos premiers résultats en ce qui concerne l'aniline, la monométhylaniline et les dialcoylanilines.

Traitée par le formaldéhyde et une amine secondaire, l'*aniline* ne nous a donné aucun des composés cherchés, quelle que soit l'acidité du milieu réactionnel. Les solides, indistillables et peu solubles dans les solvants usuels, formés au cours de ces essais paraissent issus de réactions de polycondensation.

La monométhylaniline prise comme type d'amine secondaire a été opposée au formaldéhyde et à la pipéridine, en présence d'acide acétique en quantité variable. Deux substances distinctes ont pu être isolées :

La réaction en milieu très faiblement acide (1/25 mole de CH_3COOH pour 1 mole de méthylaniline) conduit, après 30 h au bain-marie, à une

huile $É_{0,5}$ 120° (Rdt 44 %), tandis que la même réaction, effectuée en milieu plus acide (0,5 mole d'acide acétique pour 1 mole d'amine), livre un produit final solide F 53° ($É_{0,3}$ 125°) avec un rendement de 40 %. Ces deux composés sont isomères et nous avons pu leur attribuer respectivement les structures (II A) et (II B) :



(A) (II) (B)

La structure de (A) est établie d'après le spectre de R. M. N. qui présente 5 protons benzéniques centrés sur $6{,}9.10^{-6}$, tandis que le spectre de (B) ne présente que 4 protons benzéniques couplés 2 à 2 et un proton fixé sur l'azote à $3{,}6.10^{-6}$, voisin de celui de la N-méthylaniline.

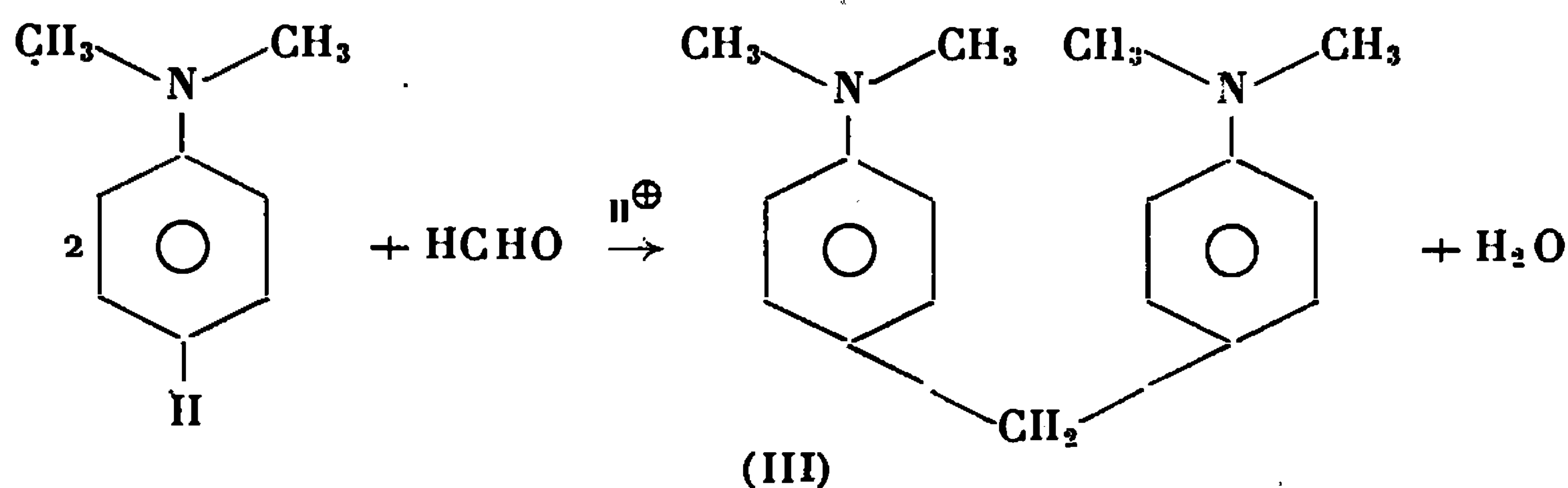
Le rôle prépondérant de l'acidité dans cette réaction est donc clairement établi. Il est même possible de passer de (II A) à (II B) par chauffage en milieu acide.

Enfin, les amines tertiaires du type diméthyl ou diéthylaniline (1/10 mole) chauffées en solvant éthanol avec du formaldéhyde (1/10 mole) et une amine secondaire (1/10 mole) en présence d'acide acétique (1/10 mole) conduisent selon la réaction (I) aux diamines rassemblées ci-dessous :

$$>N-CH_2-C_6H_4-N(R)(R')$$

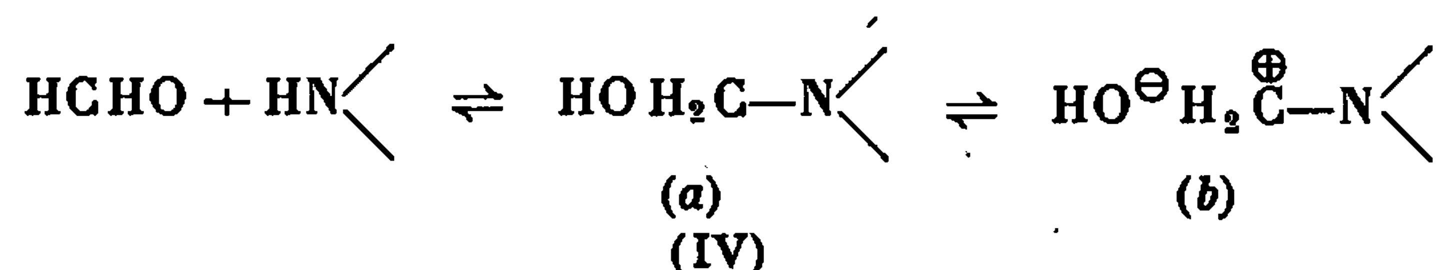
R = R'.	HN<	Constantes physiques.	Rdt (%).	Bibliographie.
CH_3......	Pipéridine	$É_1$ 130°	69	(1), (2), (3)
CH_3......	Morpholine	$É_{0,5}$ 144	56	–
CH_3......	Pyrrolidine	$É_{0,5}$ 126	41	–
C_2H_5.....	Pipéridine	$É_{0,4}$ 150	70	–
C_2H_5.....	Morpholine	$É_{0,2}$ 145	58	–
C_2H_5.....	Pyrrolidine	$É_{0,5}$ 137	43	–

Lorsque la réaction (I) est conduite dans des milieux d'acidité croissante, les rendements en dérivé aminométhylé diminuent tandis que devient prépondérante la réaction



(III)

Le rôle primordial de l'acidité dans les réactions ci-dessus peut s'expliquer ainsi : lorsqu'on met en contact, en milieu très faiblement acide formaldéhyde et amine tertiaire, il se forme un méthylol (IV *a*) :



sa dissociation, favorisée par les ions $H^{\oplus}$ conduit à un carbocation azoté qui va réaliser l'aminométhylation par attaque électrophile.

En milieu plus acide, le méthylol (IV *a*) ne se forme plus ([4]), l'amine secondaire est salifiée et soustraite à la réaction : formaldéhyde et arylamine réagissent alors selon (III).

(*) Séance du 30 octobre 1967.

([1]) HEOU FEO TSEOU et YIH TEH-WANG, *J. Chinese. Chem Soc.*, 4, 1936, p. 418 (*Chem. Abstr.*, 31, p. 1811₉).

([2]) H. BOHME, E. MUNDLE, W. LEHNERS et O. E. HERBOTH, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2008.

([3]) I. E. POLLAK, A. D. TRIFUNAC et G. F. GRILLOT, *J. Org. Chemistry*, 32, 1967, p. 272.

([4]) PH. LE HÉNAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3113.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e et Pharmacie de l'Hôpital Claude-Bernard, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la configuration de l'acide diméthyl-2.3 glycérique naturel.* Note (*) de MM. **Jacques Layole**, **Armand Lattes**, **Geoffrey C. Whiting** et **Jules Carles**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

La configuration de l'acide diméthylglycérique produit par la fermentation est désormais élucidée : il appartient à la forme *érythro*.

L'acide diméthylglycérique (dihydroxy-2.3 méthyl-2 butyrique) est un composant régulier et relativement abondant du vin ([1]), mais aussi du cidre ([2]). La structure de sa molécule fait prévoir la présence possible des deux diastéréoisomères érythro et thréo. La biosynthèse chez les végétaux et les réactions enzymatiques étant stéréospécifiques, il convenait d'identifier l'isomère naturel; question qui ne se pose pas avec le produit de synthèse qui est un mélange des deux isomères.

Après avoir distingué les deux substances dans le produit synthétique, l'un de nous a pu isoler du cidre quelques centaines de milligrammes de cet acide et ceci nous a permis de montrer qu'un seul des deux était présent et qu'il était de forme érythro.

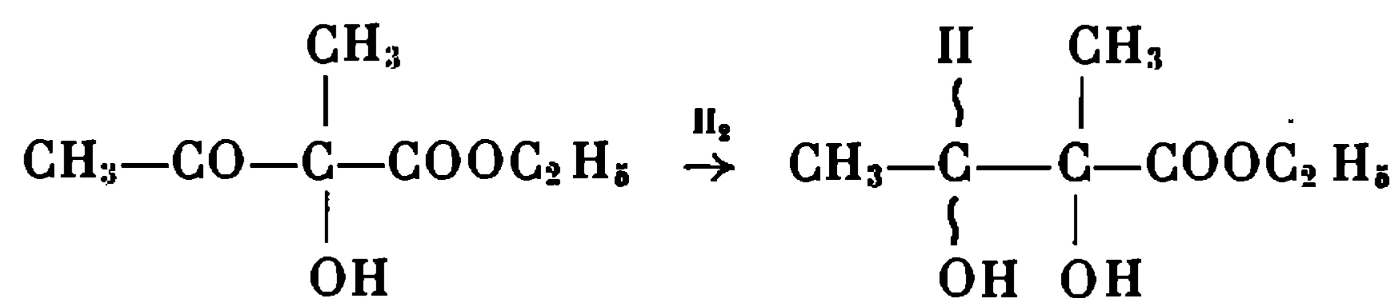
La distinction des deux isomères se révèle assez délicate : la séparation directe des produits de la réaction n'ayant pu être menée à bien, nous avons réalisé la synthèse de dioxolannes dont l'étude par spectrographie de résonance magnétique nucléaire a permis l'attribution exacte de la configuration.

Pour déterminer de manière certaine la configuration du produit naturel, nous avons donc étudié :

d'une part, le mélange synthétique;

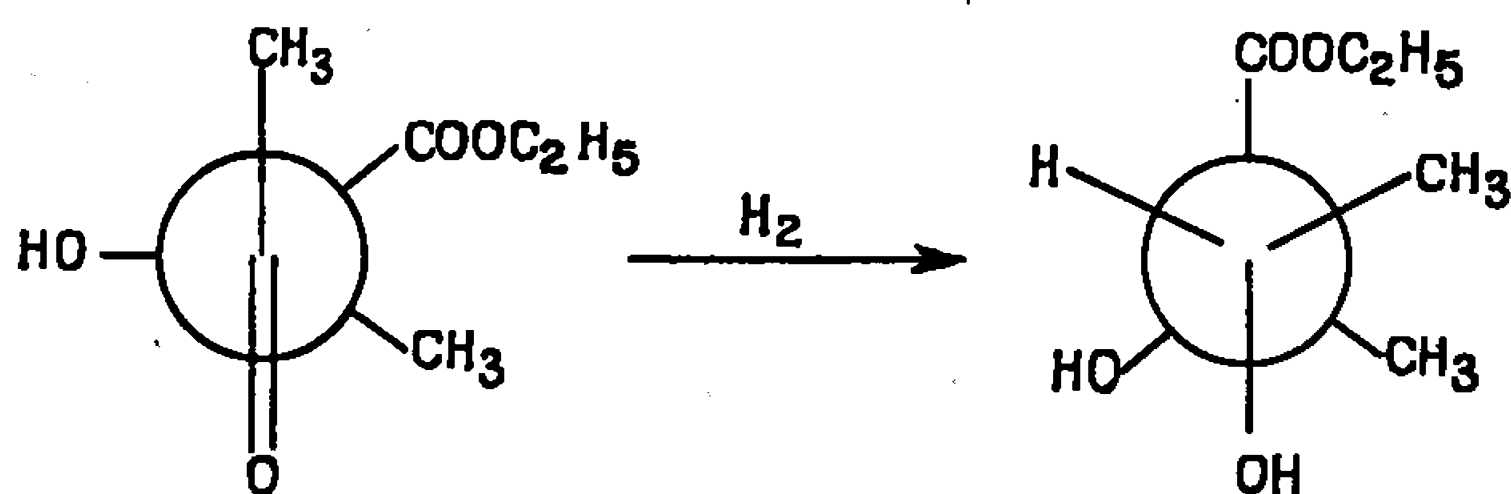
d'autre part, les dioxolannes provenant de ce mélange.

Synthèse de l'acide diméthyl-2.3 glycérique (mélange érythro et thréo). — L'examen du spectre de R. M. N. du mélange obtenu par la méthode de synthèse déjà décrite ([1]) montre la nette prédominance d'une forme par rapport à l'autre. En raison de ce déséquilibre, nous avons étudié la stéréospécificité de la réaction de synthèse. Seule peut conduire à un phénomène d'induction asymétrique l'étape d'hydrogénation de l'α-acétolactate d'éthyle



La représentation de Newman du cétohydroxyester permet de prévoir d'après la règle de Cram, la configuration la plus probable du produit

d'hydrogénation : celle-ci se faisant préférentiellement du côté le moins encombré, la configuration sera celle de l'isomère érythro.



Hydrogénation de l'α-acétolactate d'éthyle.

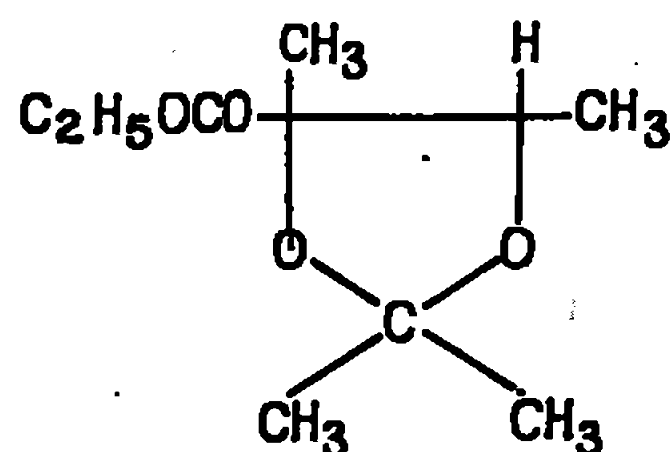
La règle de Cram comportant quelques exceptions, nous nous devions de confirmer notre hypothèse par d'autres preuves.

La spectrographie de R. M. N. présente, pour l'acide de synthèse, deux signaux à 1,38 et $1{,}28.10^{-6}$ (60 MHz, solvant acétone deutériée, étalon interne T. M. S.) dont l'intégration totale correspond à 3 protons. Ces signaux sont dus aux 3 protons du groupement méthyle en position 2 de la molécule d'hydroxyacide. L'un des signaux correspond à l'isomère érythro, l'autre au thréo, la proportion relative des deux isomères étant de 3 pour 1.

Une étude sur modèles moléculaires montre que le méthyle 2 du dérivé thréo est plus blindé par le groupement C=O de la fonction acide que celui du dérivé érythro. Il est normal dès lors, que le signal correspondant à ce dernier résonne à des champs plus faibles ($1.38.10^{-6}$) que celui du thréo ($1.28.10^{-6}$). Cette conclusion rejoint celle qui résulte de l'application de la règle de Cram et permet d'attribuer le signal à $1.38.10^{-6}$ au méthyl en 2 de l'isomère érythro, celui à $1.28.10^{-6}$ au même méthyl du dérivé thréo.

Le composé naturel qui, par ailleurs, donne un spectre analogue au produit synthétique, ne présente qu'un seul signal à $1.38.10^{-6}$: il s'agit donc vraisemblablement du dérivé érythro.

Étude des dioxolannes. — Afin de confirmer notre hypothèse par d'autres preuves structurales, nous avons réalisé la synthèse des dioxolannes de l'ester éthylique de l'acide synthétique. La condensation avec l'acétone conduit aux dioxolannes ou acétonides qui sont représentés par la formule plane suivante :



Deux configurations, ayant à leur tour deux conformations possibles peuvent être imaginées pour l'ensemble des deux isomères érythro et thréo.

Le spectre de R. M. N. des produits synthétiques (100 MHz, solvant benzène hexadeutérié, référence interne T. M. S.) établit la présence de ces deux configurations, mais deux conformations seulement peuvent être retenues.

Nous avons pu attribuer les différents signaux aux protons des deux molécules. En attendant la publication d'une étude de ce spectre fort complexe, nous signalerons seulement ici les conclusions qui en découlent : elles confirment notre hypothèse en démontrant dans le produit synthétique, après réaction avec l'acétone, la présence de deux dioxolannes dans la même proportion, 3 pour 1, que celle des dérivés érythro et thréo du départ.

La résolution complète du spectre et l'attribution non ambiguë des différents signaux permettent d'affirmer que le dioxolanne le plus abondant provient de l'isomère érythro de l'acide diméthyl-2.3 glycérique. Nous avons noté plus haut la coïncidence des spectres de celui-ci et du produit naturel qui peut être ainsi identifié avec certitude à l'isomère érythro.

D'ailleurs, une preuve indirecte de cette identification nous est apportée par les composés alcaloïdiques du *Veratrum* qui ont fourni divers acides parmi lesquels ont été identifiés les deux acides diméthylglycérique, tiglycérique et anglycérique (forme thréo et forme érythro) ([3]).

Les points de fusion de l'acide tiglycérique sont de 87,5-88°,5 pour le racémique, 63-65° pour le dérivé (—) et 64-66° pour le dérivé (+).

La séparation des isomères optiques de l'acide anglycérique n'ayant pu être réalisée, le seul point de fusion connu est celui du racémique 110-111°.

Le point de fusion de l'acide diméthylglycérique que nous étudions est de 98,5-99°,5; cette valeur interdit toute identification à l'un quelconque des isomères thréo.

La structure de l'acide diméthylglycérique apparu dans la fermentation est donc maintenant élucidée, et la connaissance de cette structure nous aidera sans doute à choisir entre les diverses voies possibles du métabolisme des acides organiques chez les levures.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

([1]) J. Carles, J. Layole et A. Lattes, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 2788.

([2]) G. C. Whiting, *Chemistry and Industry*, 1958, p. 720.

([3]) G. Myers, P. Morozovitch, L. Glen, R. Barber, G. Papineau-Couture et G. A. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3348.

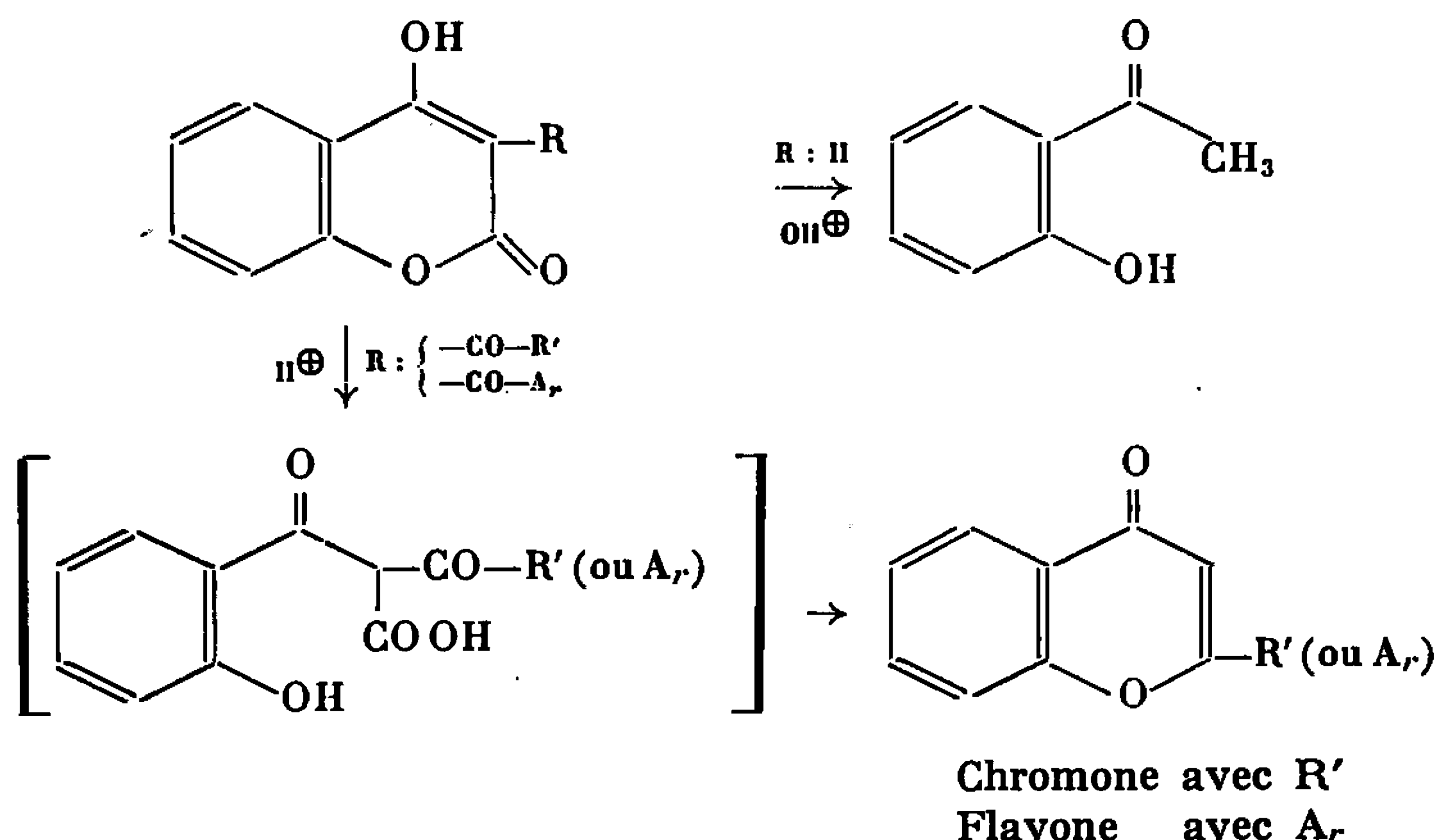
(*Laboratoire de Pétroléochimie*
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
route de Narbonne, Toulouse, 04, Haute-Garonne;
Station de Recherches du Département d'Agriculture
de l'Université de Bristol,
Long Ashton, Bristol, Angleterre
et *Laboratoire de Physiologie végétale*
de l'Institut Catholique de Toulouse,
31, *rue de la Fonderie, Toulouse,* 01, *Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les réactions différentes en milieu acide des aryl-3 et arylméthyl-3 hydroxy-4 coumarines et des arylidène-3 dioxo-2.4 chromannes.* Note (*) de Mme COLETTE DESCHAMPS-VALLET et M. CHARLES MENTZER † (1), présentée par M. Roger Heim.

Si les aryl- et les arylméthyl-3 hydroxy-4 coumarines se laissent parfois ouvrir en milieu acide pour donner les cétones o-hydroxylées correspondantes, l'*o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2.4 chromanne subit une cyclodéshydratation réductrice, conduisant en une seule étape au squelette 5 H, 6 H, [1]-benzopyrano-[3.2-*c*] [1]-benzopyranone-6, pour lequel le nom « homocoumestanne » est proposé.

En raison des résultats précédemment acquis, il nous a paru intéressant de soumettre les hydroxy-4 coumarines monosubstituées en 3 à un traitement acide susceptible d'ouvrir le cycle lactonique, et de conduire, après décarboxylation de l'acide β-cétonique intermédiaire, à des cétones *o*-hydroxylées. Anschütz obtient de telles cétones, à partir d'hydroxy-4 coumarines non substituées en 3, en utilisant des conditions alcalines très brutales (2).

Veres et Horak d'une part (3), Mentzer, Chopin et Mercier d'autre part (4) réussissent la même scission acide avec décarboxylation, partant de dérivés acylés et aroylés en 3. Dans leurs cas, il se produit en outre un basculement des substitutants en α du groupement cétonique, puisqu'ils obtiennent les chromones et les flavones correspondantes. Ce fait est analogue à celui signalé par Feist dans la série α-pyronique (5).



Chromone avec R'
Flavone avec Ar

Nous avons voulu généraliser la réaction en l'appliquant à des hydroxy-4 coumarines portant en position 3 des substituants aryles ou arylméthyles (6). En effet, s'il se produit l'ouverture, puis la décarboxylation du cycle

lactonique, nous pouvons utiliser ce procédé, soit pour prouver la structure des composés formés par la condensation directe et thermique des phénols avec les esters maloniques substitués, soit comme méthode de préparation des *o*-hydroxyphénylarylcétones. De telles cétones, très utiles en synthèse hétérocyclique, sont d'un accès difficile : en effet, les réactions du type Friedel et Crafts sont connues pour donner le mélange des deux isomères ortho- et parahydroxylés, et la proportion de l'isomère ortho- devient nulle si l'on emploie le trifluorure de bore.

Nous avons chauffé 1 h quelques phényl-3 hydroxy-4 coumarines dans une solution éthanolique contenant 30 % d'acide chlorhydrique. Dans cinq exemples, nous avons isolé l'*o*-hydroxyphénylbenzylcétone avec un rendement acceptable.

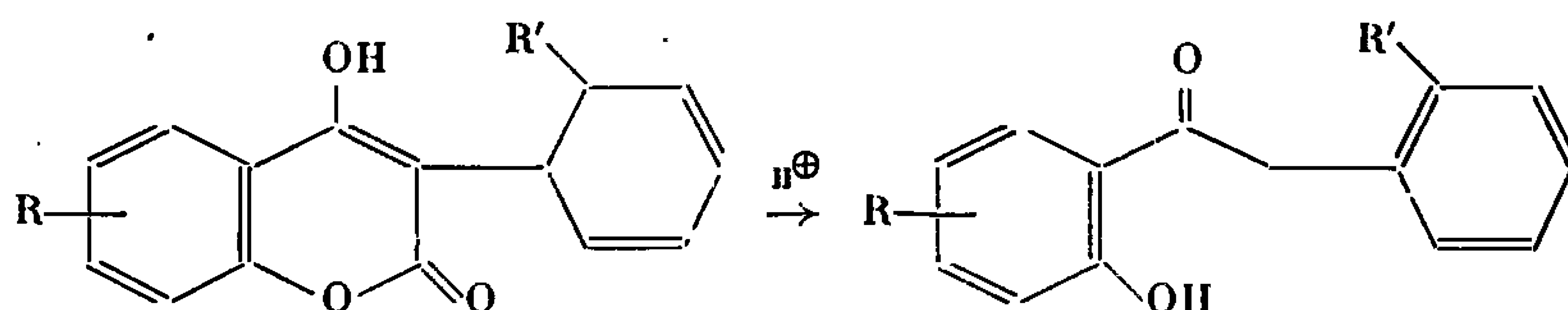
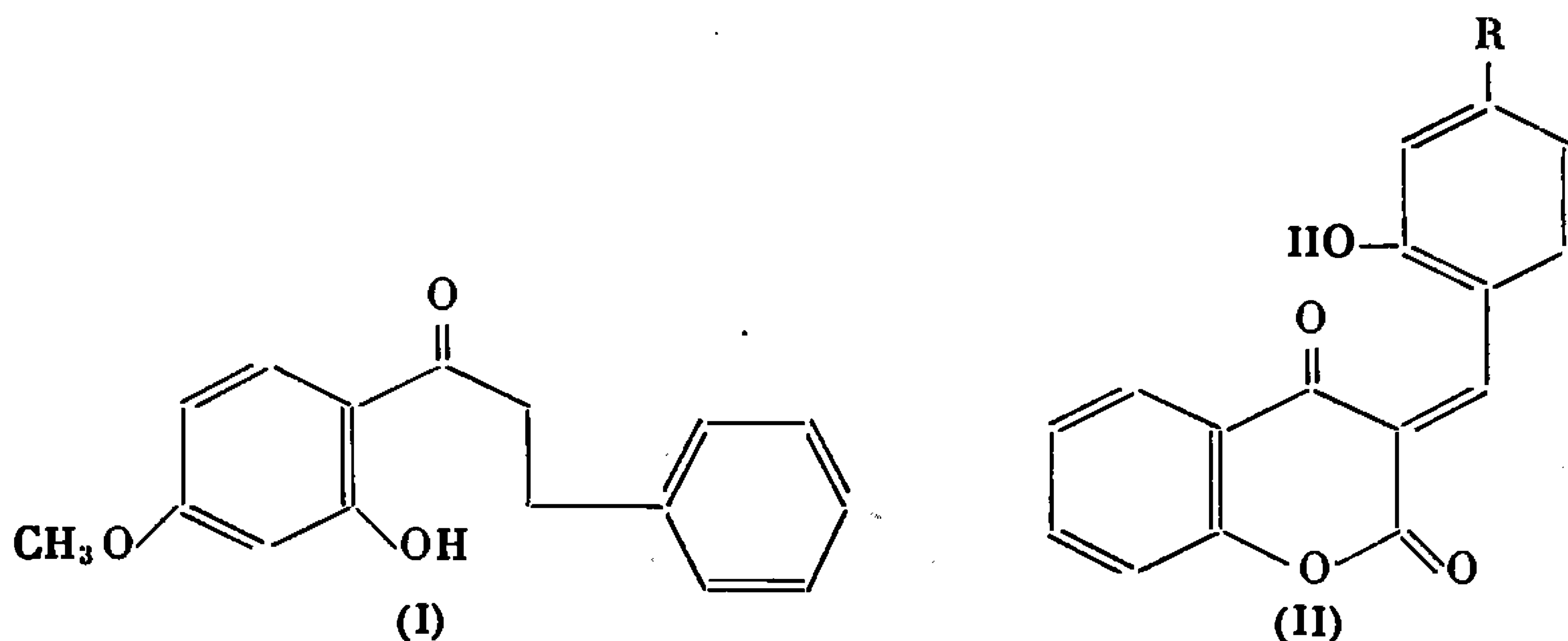


Tableau I.

R.	R'.	F (°C).	F (°C) semicarbazone.	Rdt %.
H	H	55	–	56
7, OCH_3	H	86	177	45
6, OCH_3	H	–	187	Faible
6, 7, CH_3	H	68 (inconnu)	–	»
7, OCH_3	OCH_3	92	–	36

Dans la série homologue benzylée, la lactone semble plus stable, mais la méthoxy-7 benzyl-3 hydroxy-4 coumarine subit la réaction d'ouverture avec décarboxylation, donnant la dihydrochalcone correspondante (I).

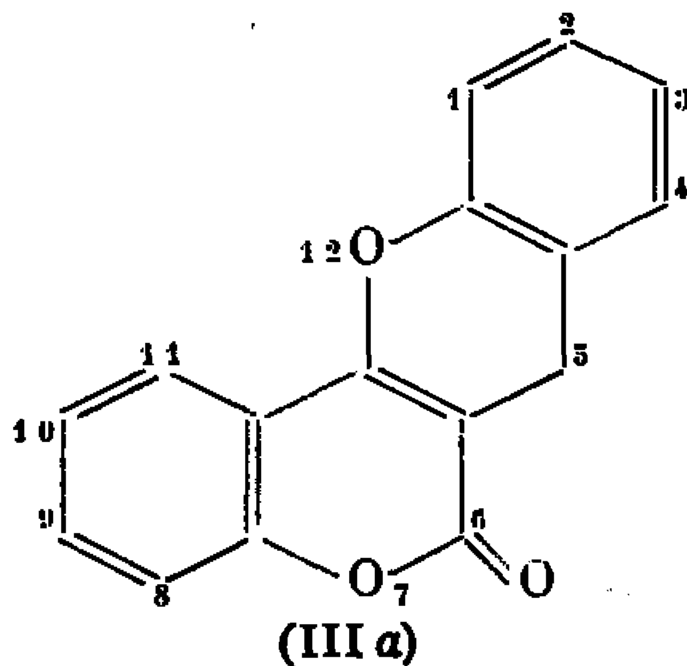


R : H ou OH

Il était intéressant de soumettre les benzal-3 coumarines à un tel traitement, d'autant plus que ces dérivés sont sous forme dicétonique. Les seuls corps de cette série que l'on connaisse sont des intermédiaires dans la

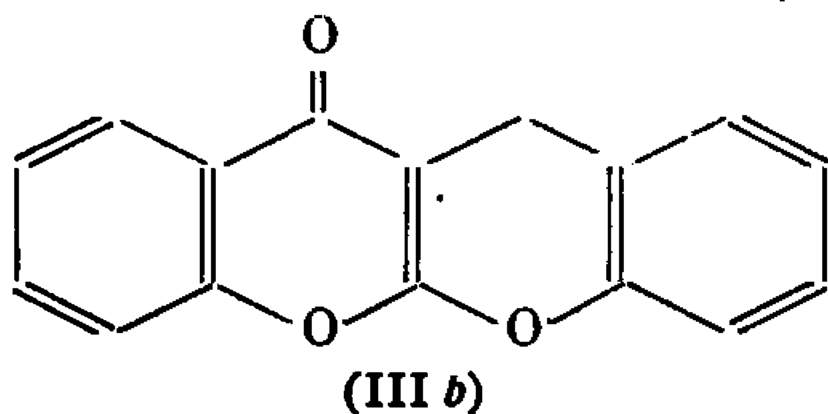
condensation des hydroxy-4 coumarines avec les aldéhydes salicylique et résorcylique ([7]). A côté du produit de duplication très généralement obtenu avec tout autre aldéhyde aliphatique ou aromatique non hydroxylé en 2, il est possible d'isoler dans les deux cas l'*o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2.4 chromanne (II, R = H, OH), produit de « crotonisation » stable.

Après un chauffage à reflux d'une heure dans une solution à 30 % d'acide chlorhydrique dans l'éthanol, nous avons pu prouver que l'*o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2.4 chromanne (II, R = H) subit non pas une ouverture de la lactone avec décarboxylation, mais une cyclodéshydratation réductrice. Les caractéristiques analytiques, physiques et le spectre de R. M. N. du composé obtenu après purification rendaient plausibles les deux structures (III *a*) et (III *b*).



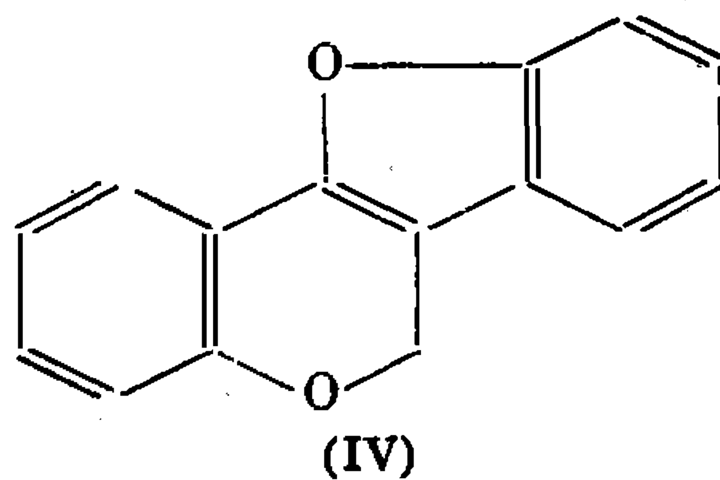
(III *a*)

5 H, 6 H, [1]-benzopyrano-(3.2-*c*) [1]-benzopyranone-6



(III *b*)

11 H, 12 H, [1]-benzopyrano-(2.3-*b*) [1]-benzopyranone-11



(IV)

Mais la forte absorption infrarouge à 1740 cm^{-1} était en faveur de la structure angulaire α-pyronique (III *a*). La preuve irréfutable fut apportée par l'identité absolue de notre produit avec le composé préparé par Molho à partir de l'*o*-hydroxybenzyl-3 hydroxy-4 coumarine, elle-même obtenue par condensation de la base de Mannich du phénol sur l'hydroxy-4 coumarine ([8]). Nous proposons pour (III *a*) le nom « homocoumestanne », par analogie avec son homologue benzofurannique (IV), le coumestanne ([9]).

Un développement important de cette réaction nouvelle fait l'objet d'un Mémoire détaillé au *Bulletin de la Société chimique de France*, devant paraître prochainement ([10]).

(*) Séance du 20 novembre 1967.

([1]) Le Professeur Charles Mentzer, qui a inspiré ce travail, est décédé le 28 avril 1967.

([2]) R. Anschütz et M. E. Scholl, *Ann. Chem.*, 379, 1911, p. 336.
([3]) K. Veres et V. Horak, *Coll. czech. chem. Comm.*, 20, 1955, p. 371.
([4]) C. Mentzer, J. Chopin et M. Mercier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1034; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 867.
([5]) F. Feist, *Ann. Chem.*, 257, 1890, p. 253.
([6]) C. Deschamps-Vallet, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1963.
([7]) W. R. Sullivan, C. F. Huebner, M. A. Stahmann et K. P. Link, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2288.
([8]) D. Molho, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1417.
([9]) C. Deschamps-Vallet et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 736.
([10]) J. Riboulleau, C. Deschamps-Vallet, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître); J. Riboulleau, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 11 décembre 1967.

(*Laboratoire de Phytochimie du Muséum, associé au C. N. R. S., 63, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

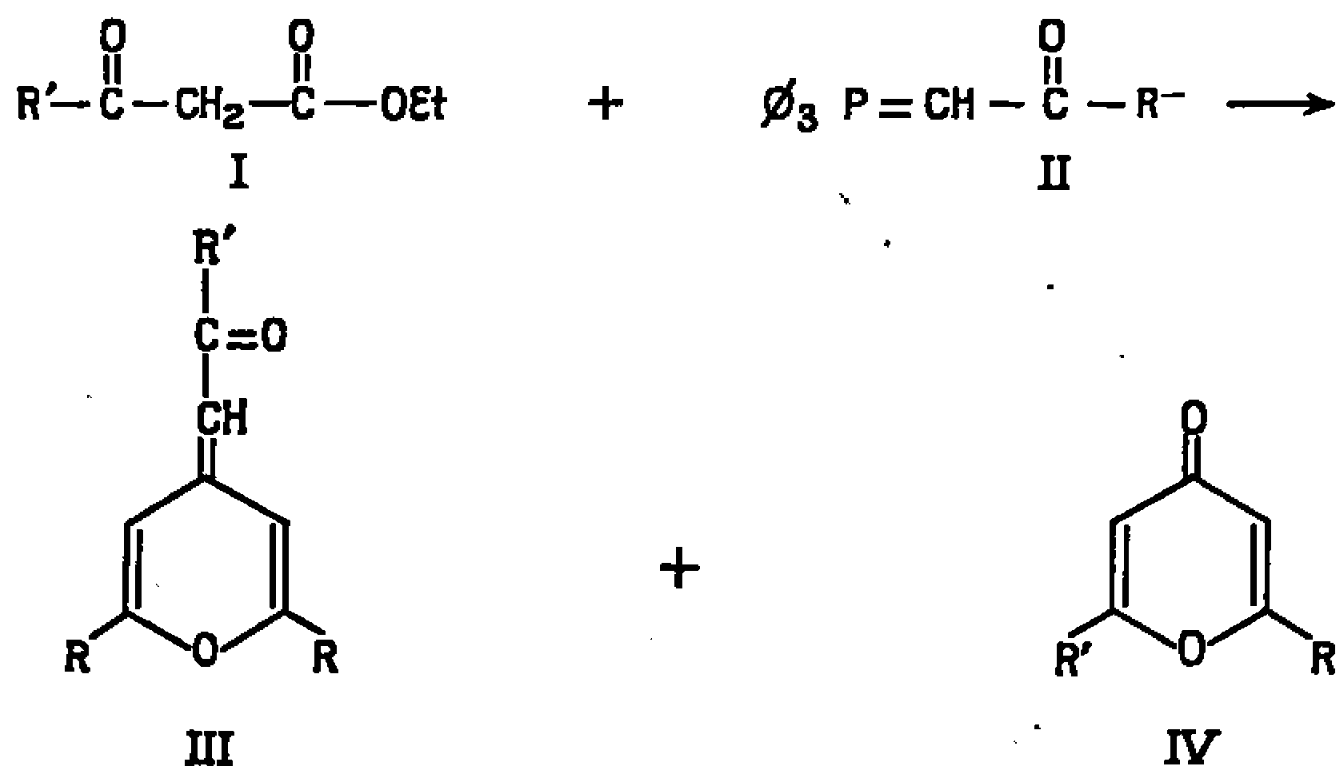
CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation des méthyl-2 acétyl-3 pyrones-4 par décomposition thermique de l'ester diacétylacétique en présence d'acyl et aroylméthylènetriphénylphosphoranes.* Note (*) de M. **Michel Simalty**, Mme **Helena Strzelecka** et M. **Michel Dupré**, transmise par M. Henri Normant.

La décomposition thermique de l'ester diacétylacétique en présence d'acyl ou aroylméthylènetriphénylphosphoranes conduit avec des rendements élevés aux méthyl-2 acétyl-3 pyrones-4 substituées en position 6. Les raisons de ce déroulement presque univoque sont discutées.

Il a été montré que la décomposition thermique des esters β-cétoniques (I) en présence d'acyl ou aroylméthylènetriphénylphosphoranes (II) conduit à des mélanges d'acylméthylènepyranes (III) et de pyrones-4 (IV [1]).

Si R est un méthyle, on isole uniquement la pyrone (IV).

Nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence du substituant en β des esters β-cétoniques sur le déroulement de la réaction. Le présent travail rapporte les résultats obtenus avec l'ester diacétylacétique (V) [2].

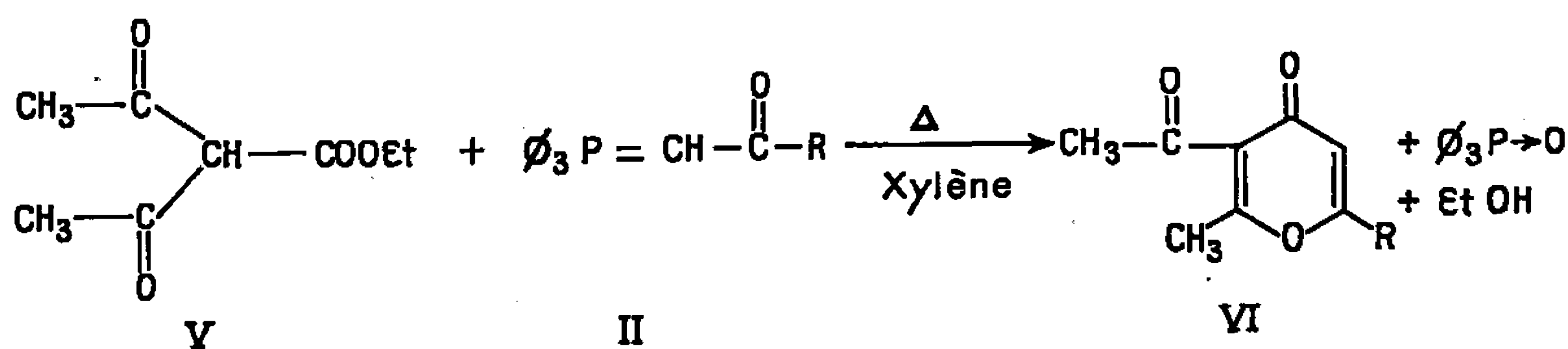


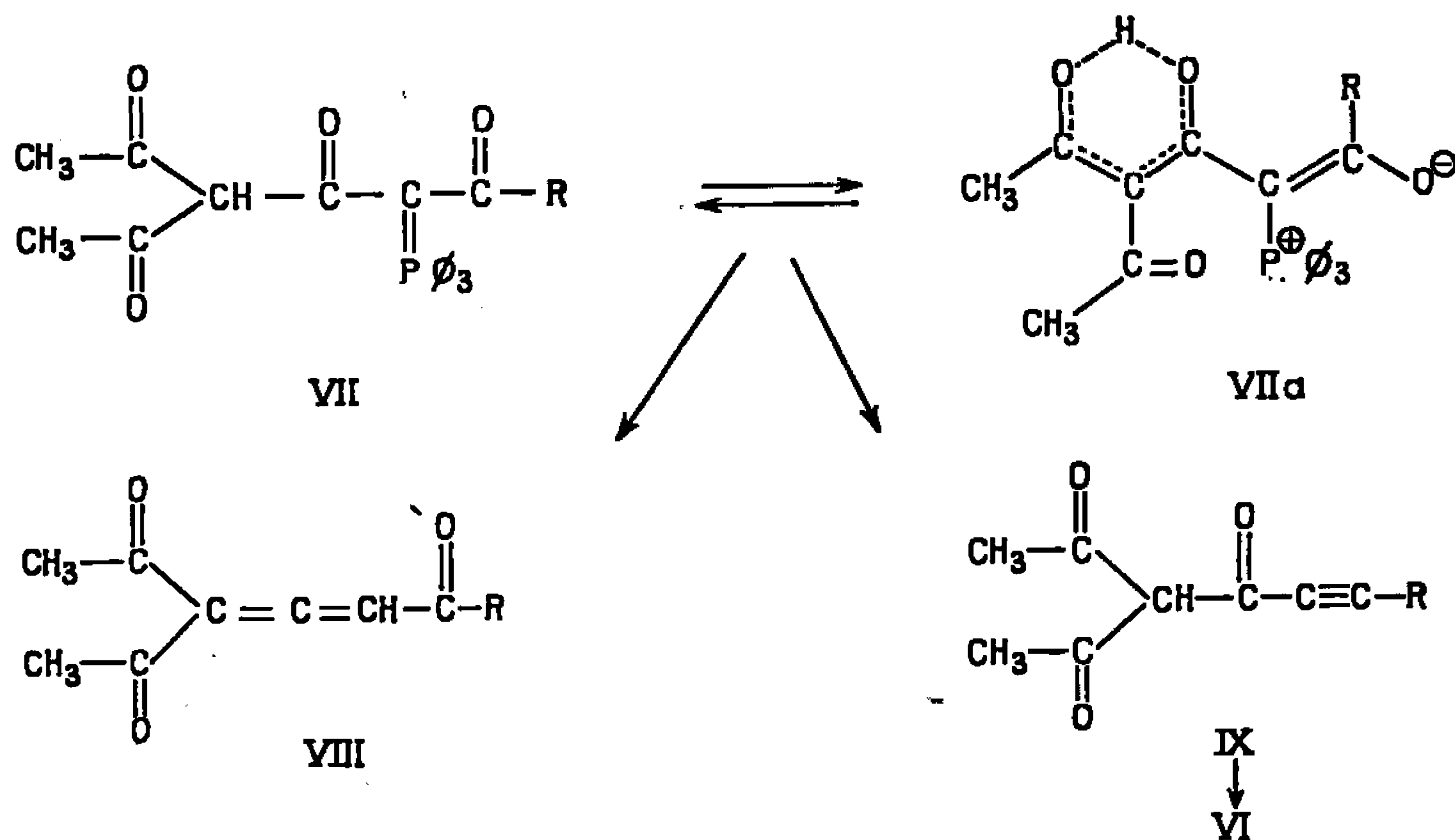
En effet ce composé, opposé aux trois acyl et aroylméthylènetriphénylphosphoranes conduit avec des rendements très intéressants à une série de méthyl-2 acétyl-3 pyrones-4 substituées en 6 par le radical provenant du phosphorane, composés dont un seul exemple a été signalé dans la littérature [3].

Cette réaction, outre son intérêt préparatif certain, indique que le substituant en β modifie son déroulement. En effet, dans le cas des esters acétyl et benzoylacétique, opposés au benzoylméthylènetriphénylphosphorane, les proportions de pyrones et d'acétyl ou benzoylméthylènepyranes étaient à peu près équivalentes avec un rendement global sensiblement inférieur aux nôtres.

En retenant l'hypothèse de l'existence d'une bétaïne énolique intermédiaire (VII), nous sommes amenés à admettre que sa décomposition se fait préférentiellement dans le sens de la formation d'une triple liaison.

S'il n'est pas surprenant que dans la réaction (*a*) nous observions l'absence totale d'un composé pyranique, par contre, il est remarquable que dans les réactions (*b* et *c*) le déroulement s'effectue en faveur de la pyrone. Dans le cas des deux dernières réactions, nous trouvons dans le mélange réactionnel de faibles quantités de produits colorés en jaune,





ayant un comportement ressemblant fort à celui des composés pyraniques (caractère basique-fluorescence des sels).

Nous avons réussi à isoler et à analyser le produit jaune de la réaction (*c*) ($C_{22}H_{16}O_3Br_2$, F 184°C), mais sa structure n'a pas encore été déterminée : la théorie prévoyant la possibilité de formation de trois isomères.

Ceci indique que la décomposition de la bétaïne (VII) peut se dérouler également dans le sens d'une tricétone allénique (VIII); mais étant donné le faible rendement de produits qui en résultent nous sommes amenés à admettre que l'intermédiaire principal de la décomposition de la bétaïne est la tricétone acétylénique (IX) dans laquelle nous retrouvons une cétone γ, δ-acétylénique énolisable. Nous connaissons des exemples où ce

type de composé se cyclise spontanément pour donner des noyaux hétérocycliques à six chaînons (entre autres les noyaux pyraniques [(1), (4)].

La formation intermédiaire de la tricétone (IX) peut être expliquée par le fait que le groupement carbonyl responsable de la formation de la tricétone allénique (VII *a*), étant chélaté, rend celui-ci moins disponible à l'élimination sous forme d'oxyde de triphénylphosphine et expose le carbonyl responsable de la formation de la fonction acétylénique à une vulnérabilité accrue.

Les pyrones obtenues ont été analysées, l'une d'elles, découlant de la réaction (*b*), préparée tout récemment par Hauser (3) possède les mêmes constantes physiques (point de fusion, λ_{max}) ainsi que la pyridone qui en dérive.

Nous avons préparé pour toutes les pyrones obtenues, leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones et leurs pyridones correspondantes. Le tableau groupe tous ces résultats :

		a.	*b.*	*c.*
		R : CH_3 (*) Rdt : 66 %	R : C_6H_5 (*) Rdt : 69 %	R : *p*-C_6H_4Br (*) Rdt : 66 %
Pyrone.	F°, Solv. de cristal.	$C_9H_{10}O_3$ 56° 5 Sublimation	$C_{14}H_{12}O_3$ 147-147,5 cyclohexane litt[3] 147-148	$C_{14}H_{11}O_3Br$ 162-162,5 CH_3OH
	Spectre ultra-violet (EtOH 95) λ max-log ε	248 mμ log ε = 4,02	268 mμ log ε = 4,27 litt[3] 268 mμ log ε = 4,32	279 mμ log ε = 4,39
Pyridone.	F°, Solv. de cristal.	$C_9H_{11}O_2N$ 241,5-242 (se sublime) CH_3COOEt	$C_{14}H_{13}O_2N$ 214 CH_3—CO—CH_3 litt[3] 214-214,5	$C_{14}H_{12}O_2NBr$ 251,5 CH_3—CO—CH_3
	Spectre ultra-violet (EtOH 95) λ max-log ε	259 mμ log ε = 4,05	251 mμ log ε = 4,48 litt[3] 252 mμ log ε = 4,50	257 mμ log ε = 4,50
Dinitro-2.4 phényl-hydrazone.	F°, Solv. de cristal.	$C_{15}H_{14}O_6N_4$ 199-199,5 EtOH	$C_{20}H_{16}O_6N_4$ 251-251,5 CH_3-COOEt	$C_{20}H_{15}O_6N_4Br$ 274,5 CH_3-COOH

(*) Rendement par rapport à l'ester.

De nombreuses expériences effectuées avec d'autres esters β cétoniques montrent que le comportement de l'ester diacétylacétique est assez particulier, mais ces études n'étant pas encore achevées, il est prématuré de nous prononcer sur l'influence de divers substituants.

Les pyrones obtenues sont des dérivés β dicarbonylés d'un type assez particulier et l'étude de leur réactivité est en cours. Il est assez remarquable que le groupement acétyl abaisse fortement leur basicité; en effet, il est impossible d'obtenir leurs sels stables.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(1) (a) H. Strzelecka et M. Simalty-Siemiatycki, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3989; (b) H. Strzelecka, *Ann. Chim.*, [14], 1, 1966, p. 201.

(2) *Organic Sgntheses*, vol. coll. III, p. 390.

(3) R. Hauser, *J. Org. chem.*, 32, 1967, p. 1483.

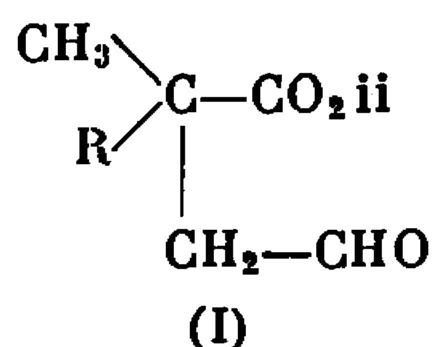
(4) S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 431; H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prevost, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 696; H. Strzelecka, *Ibid.*, 255, 1962, p. 731; M. Simalty et H. Chahine, Travaux non publiés.

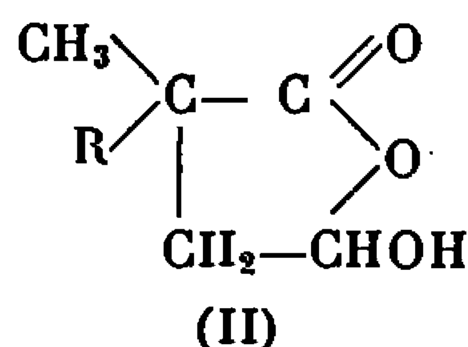
(*C. N. R. S. et Laboratoire de Chimie organique I,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des nitriles-aldéhydes succiniques α-méthyl α-alkylés.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Hervé des Abbayes**, présentée par M. Henri Normant.

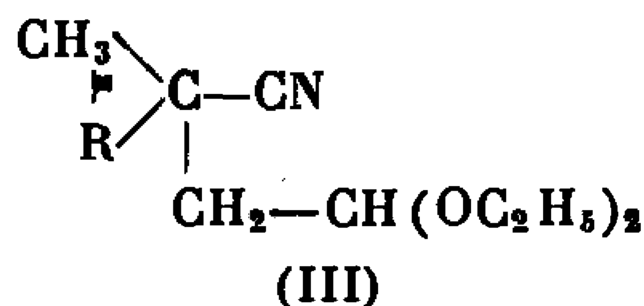
L'action du lithium diéthylamide sur les α-méthyl α-alkylacétonitriles, suivie d'une addition de bromacétal, conduit aux nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-alkylés. Ces derniers sont aisément transformés, sous l'action de l'acide formique, en nitriles-aldéhydes, caractérisables par leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones.

En vue de préparer, puis d'étudier les acides-aldéhydes succiniques α-méthyl α-alkylés, de formule (I) [qui peuvent d'ailleurs présenter une structure hydroxylactonique (II)] :

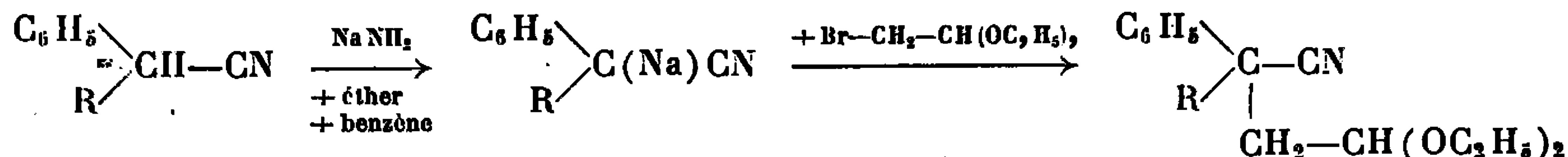




dont la littérature ne cite qu'un exemple, l'acide aldéhyde α, α-diméthylsuccinique ($R = CH_3$) [1], nous avons mis au point une méthode permettant d'accéder aux nitriles-acétals correspondants, de formule (III) :



Un procédé, signalé pour la première fois par A. L. Morrison et H. Rinderknecht [2], puis généralisé par l'un d'entre nous et Guy Poulain [3], permettait d'accéder aux nitriles-acétals α-phényl α-alkylsucciniques, selon la séquence suivante :



Cette méthode n'était pas directement applicable à la synthèse des nitriles-acétals α-méthyl α-alkylsucciniques, en raison de l'action complexe de l'amidure de sodium sur les nitriles aliphatiques dans les conditions précédentes.

Nous nous sommes alors tournés vers la méthode d'alkylation des nitriles aliphatiques, mise au point par L. Ziegler et H. Ohlinger [4]. Ces auteurs retiennent principalement comme agent de condensation, soit l'amidure

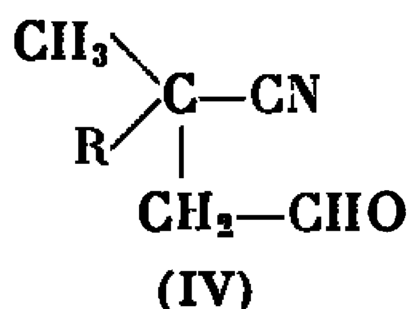
de sodium pulvérulent maintenu en suspension dans le benzène, puis versé progressivement sur le mélange nitrile et halogénure d'alkyle au sein d'un solvant inerte, soit le lithium-diéthylamide, qu'ils font agir d'abord sur le nitrile, qui est ensuite mis en réaction avec l'halogénure d'alkyle.

Nous avons tenté de condenser le bromacétal sur quelques acétonitriles α-méthyl α-alkylés suivant l'une ou l'autre de ces méthodes. Les résultats que nous avons obtenus, figurent dans le tableau I. En définitive, nous avons opté pour la seconde méthode, d'une mise en œuvre plus simple, et dont les rendements sont légèrement supérieurs à la première.

TABLEAU I.

R.	Formule brute (III).	É(°C/mm Hg).	Rdt (%) par $NaNH_2$.	Rdt (%) par $LiN(C_2H_5)_2$.
CH_3	$C_{10}H_{19}NO_2$	116–118/30	40	43
C_2H_5	$C_{11}H_{21}NO_2$	135–137/30	–	28
n-C_3H_7	$C_{12}H_{23}NO_2$	141–143/24	30	35
n-C_4H_9	$C_{13}H_{25}NO_2$	131–133/15	30	38
$C_6H_5CH_2$	$C_{16}H_{23}NO_2$	136–138/0,6	–	52

Le passage des nitriles-acétals aux nitriles-aldéhydes (IV) se fait



aisément, soit par hydrolyse en milieu hydroalcoolique légèrement acide, soit, de façon beaucoup plus élégante, par acidolyse avec l'acide formique pur, selon la méthode signalée tout récemment par A. Gorgues ([5]).

TABLEAU II.

R.	Formule brute (IV).	É (°C/mm Hg).	F (°C) 2.4-D. N. P.
CH_3	C_6H_9NO	92/20	150
C_2H_5	$C_7H_{11}NO$	104/20	146
n-C_3H_7	$C_8H_{13}NO$	114/20	102
n-C_4H_9	$C_9H_{15}NO$	103/10	99
$C_6H_5CH_2$	$C_{12}H_{13}NO$	122/0,1	119

Ces nitriles-aldéhydes (tableau II), assez peu stables dans le temps, sont caractérisés par leur spectre infrarouge (bande C≡N aux environs de 2 220 cm^{-1}, bande C—H aldéhydique aux environs de 2 750 cm^{-1}, bande C=O aux environs de 1725 cm^{-1}) et par leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones.

L'hydrolyse de ces nitriles-aldéhydes en vue de l'obtention d'acides-aldéhydes du type (I) ou d'hydroxylactones du type (II) ou de leurs dérivés est complexe; nous en poursuivons actuellement l'étude.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) P. Clark et G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4345.
(2) A. L. Morisson et H. Rinderknecht, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1467.
(3) F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 743.
(4) L. Ziegler et H. Ohlinger, *Ann. Chem.*, 495-496, 1932, p. 84.
(5) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130.

*(Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, (Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diesters acétiques dérivant de la pipéridine*. Note (*) de M[lle] **Josette Parrot**, MM. **Bernard Lagarde** et **Marcel Paty**, présentée par M. Henri Normant.

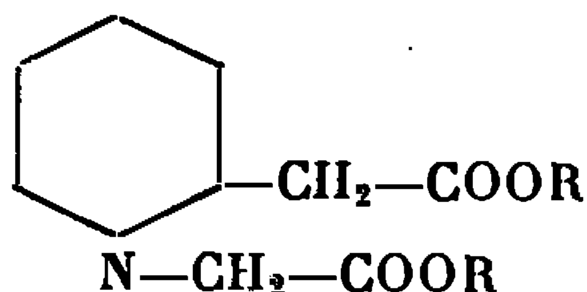
Les halogénoacétates d'alkyle peuvent donner avec la pipéridine des diesters résultant de la substitution d'une chaîne acétique à la fois à l'hydrogène de NH et à un hydrogène du CH_2 en α de l'azote. Ces diesters diffèrent nettement des pipéridino-N-succinates qu'on peut préparer à partir des monobromosuccinates d'alkyle.

L'une de nous (1), étudiant l'action du monobromoacétate de méthyle sur la pipéridine, avait constaté que celle-ci conduit au pipéridino-N-acétate de méthyle lorsqu'on met en présence 2 moles de pipéridine et 1 mole de l'ester, mais que, lorsque le bromoacétate est en excès, le rendement en pipéridino-N-acétate est très faible : Il se forme alors, avec un rendement supérieur à 90 %, le bromhydrate d'un diester. Celui-ci semblait résulter de la substitution d'une chaîne acétique à la fois à l'hydrogène de NH et à un hydrogène d'un CH_2 de l'hétérocycle.

Par la suite, nous avons obtenu le même bromhydrate de diester, avec un rendement du même ordre, en mettant en présence, à la température ordinaire, le pipéridino-N-acétate de méthyle et le monobromoacétate en léger excès.

Bien que de tels diesters n'aient jamais été signalés par d'autres auteurs, leur formation s'est révélée générale lorsqu'on fait agir un monobromoacétate d'alkyle sur la pipéridine, ainsi d'ailleurs que sur la pyrrolidine.

Diesters acétiques de la pipéridine



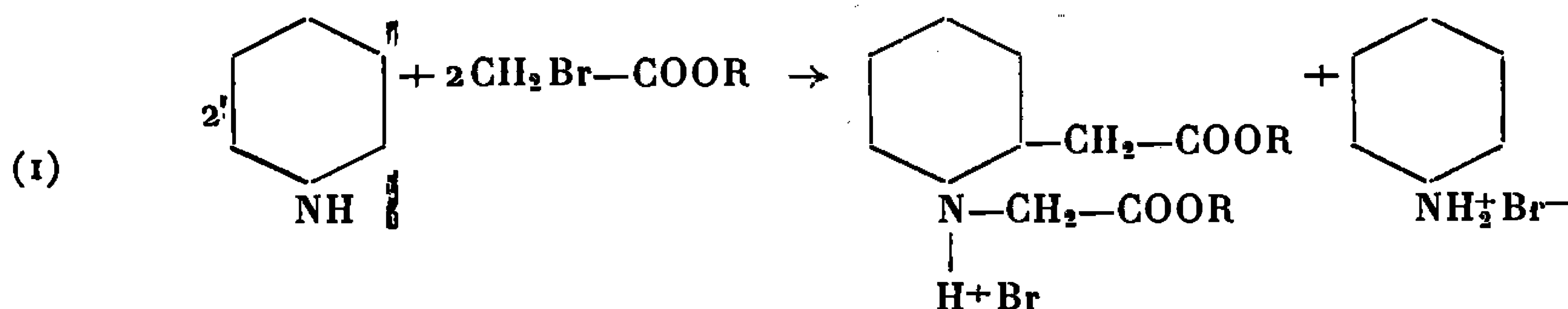
R =	Chlorhydrate F (°C).	Bromhydrate F (°C).	Chloroplatinate F (°C).	$\nu_{C=O}$ (cm⁻¹).
$—CH_3$	130	140	200 (av. déc.)	1760
$—CH_2—CH_3$	–	150	220	1745
$—CH_2—CH_2—CH_3$	–	138	206	1750
$—CH(CH_3)_2$	–	175	–	1745
$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	–	73	–	1745
$—CH_2—CH(CH_3)_2$	–	44	–	1750
Pipéridino-N-succinate diméthylique	180	183	176	1750

Dans le tableau ci-dessus, nous indiquons les caractéristiques de quelques dérivés de six diesters que nous avons ainsi obtenus sous forme de leurs bromhydrates.

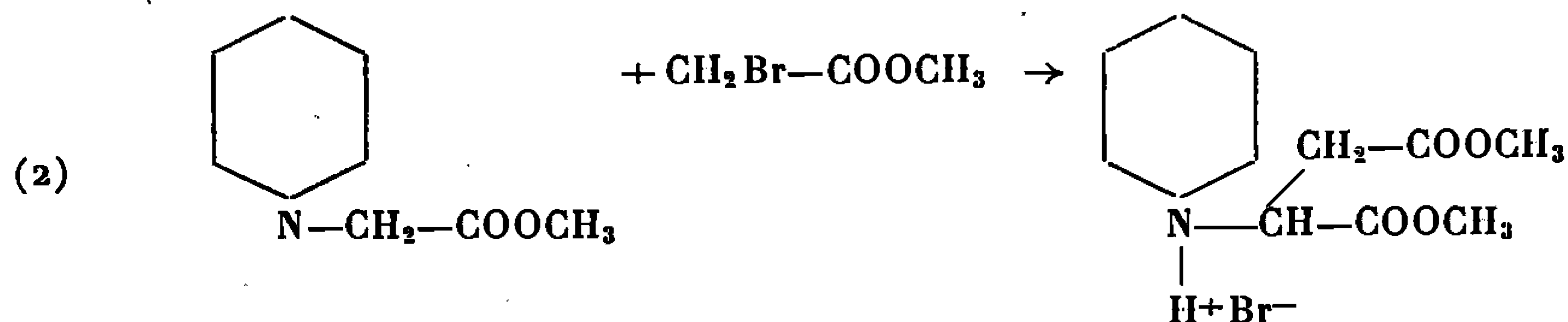
Nous avons essayé d'obtenir les diesters eux-mêmes en traitant les bromhydrates par divers corps à fonction basique : nous n'y sommes pas encore parvenus de façon satisfaisante. En effet, les bases organiques semblent réagir simultanément sur HBr et sur la fonction ester, donnant un mélange du diester et d'un amide, très difficiles à séparer; et les bases minérales ont toujours produit une saponification donnant le sel correspondant. En traitant le sel de sodium par HCl, nous avons pu obtenir le chlorhydrate du diacide : cristaux, F 97°; Cl %, calculé pour $C_9H_{16}O_4NCl$, 15,01; trouvé, 14,93.

En calcinant le sel de sodium avec de la chaux sodée, nous avons réalisé une décarboxylation et obtenu une petite quantité d'un liquide que nous avons identifié avec la N-méthyl α-pipécoline [É 126-127°; B,HCl, F 258°; B_2, H_2PtCl_6, F 181°,5; trouvé : $É_{760}$ 125°; chlorhydrate, F 256°; chloroplatinate, F 183°; Pt %, 29,95; calculé pour $(C_7H_{15}N)_2$, H_2PtCl_6, 30,66].

Ces résultats semblent permettre d'affirmer que la deuxième chaîne acétique s'est fixée sur le carbone en α de l'azote, conformément à la réaction (1) :



Cependant, il ne semblait pas impossible que l'un des hydrogènes du CH_2 de la chaîne acétique fixée à l'azote dans le monoester soit doué d'une mobilité au moins égale à celle d'un hydrogène du CH_2 du cycle en α de l'azote; ce qui aurait conduit au pipéridino-N-succinate diméthylique, conformément à la réaction (2) :



Ce diester n'ayant pas encore été décrit, nous l'avons préparé par action de la pipéridine sur le monobromosuccinate diméthylique, suivant notre technique habituelle, en solution diluée dans l'éther anhydre et en refroidissant par la glace, car la réaction est très exothermique. Après avoir séparé le bromhydrate de pipéridine formé et chassé l'éther par évaporation sous vide, une distillation sous 1,5 mm de mercure nous a

donné quelques gouttes de fumarate diméthylique (É 66-67°, F 102°), et surtout un liquide incolore, passant à 110-115°, qui reste en surfusion jusqu'à —40°, et se solidifie ensuite en cristaux imprégnés d'un liquide huileux. Après un essorage soigneux, ils fondent à F 37°,5; ils sont insolubles dans l'eau, mais très solubles dans tous les solvants organiques. Ils sont constitués par le *pipéridino*-N-*succinate diméthylique*, ainsi que nous l'avons vérifié par leur analyse élémentaire : $C_{11}H_{19}O_4N$, calculé %, C 57,64; H 8,29; O 27,95; N 6,11; trouvé, C 57,93; H 8,40; O 27,78; N 6,15. Ils donnent facilement un bromhydrate, cristallisé en aiguilles F 190° : Br %, calculé pour $C_{11}H_{20}O_4NBr$, 29,03; trouvé, 28,68. Le chlorhydrate cristallise également en aiguilles F 180° : Cl %, calculé pour $C_{11}H_{19}O_4NCl$, 13,37; trouvé, 13,02. Ils donnent un chloroplatinate, en cristaux orangé pâle, F 176° : Pt%, calculé pour $(C_{11}H_{19}O_4N)_2$, H_2PtCl_6, 22,46; trouvé, 22,57. Enfin, en solution dans CCl_4, ils donnent un spectre infrarouge qui présente une bande très intense à 1750 cm^{-1}, correspondant bien à un C=O d'ester.

Les caractéristiques du bromhydrate, du chlorhydrate et du chloroplatinate du pipéridino-N-succinate diméthylique sont donc nettement différentes de celles des mêmes sels du diester obtenu dans l'action du monobromoacétate de méthyle sur la pipéridine; et dans celle-ci, c'est donc bien la réaction (1) qui a lieu.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ces diesters, et, en particulier, de leur décomposition, car ils semblent assez fragiles vis-à-vis de la chaleur.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) Mlle J. Parrot et M. Paty, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2413; Mlle J. Parrot, *Thèse de 3e cycle* (*Chimie organique*), Bordeaux, 1966.

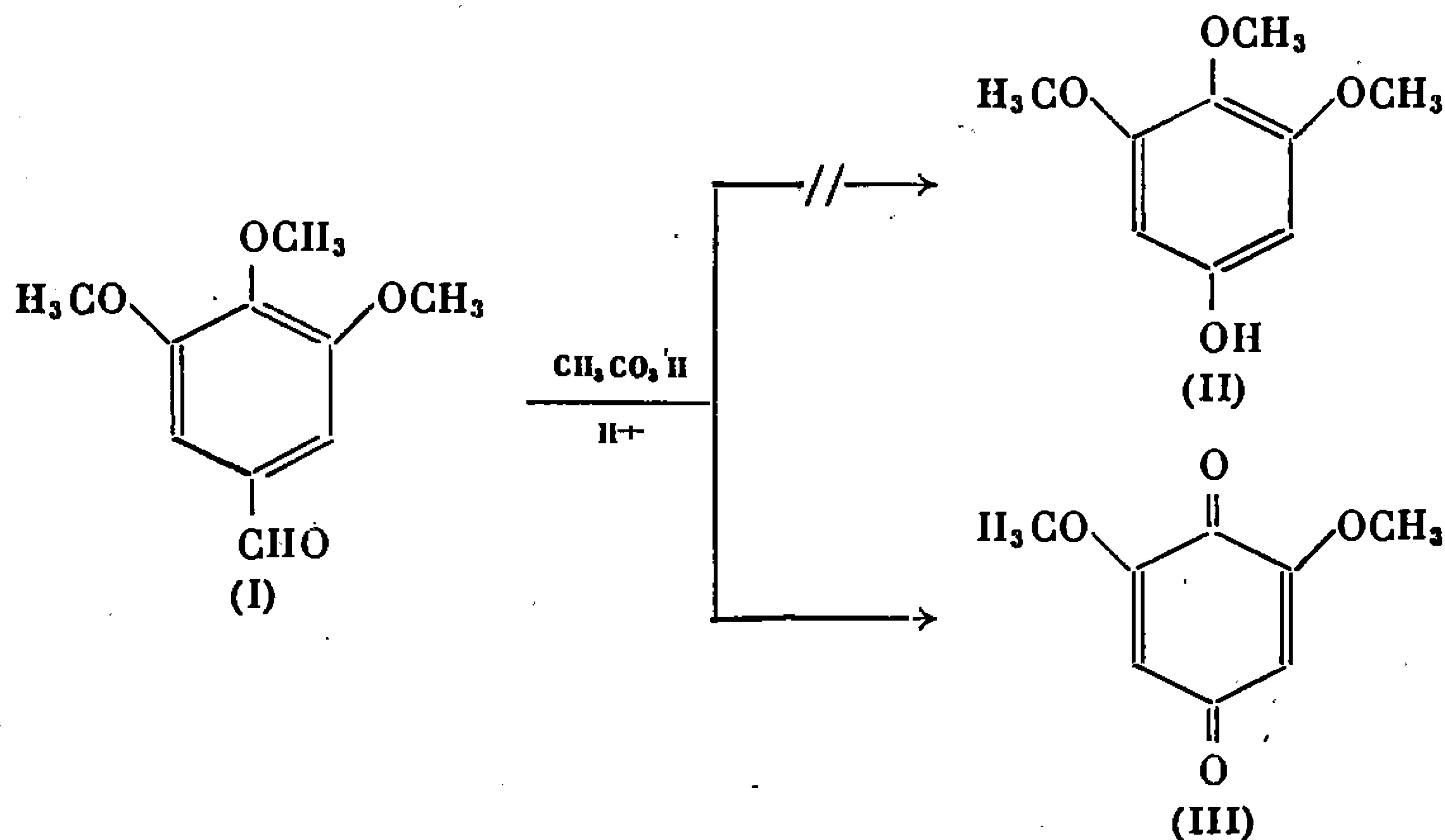
(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Chimie C. B., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de l'antiarol* (1). Note (*) de MM. **Jean Andrieux** et **Gérard Emptoz**, présentée par M. Henri Normant.

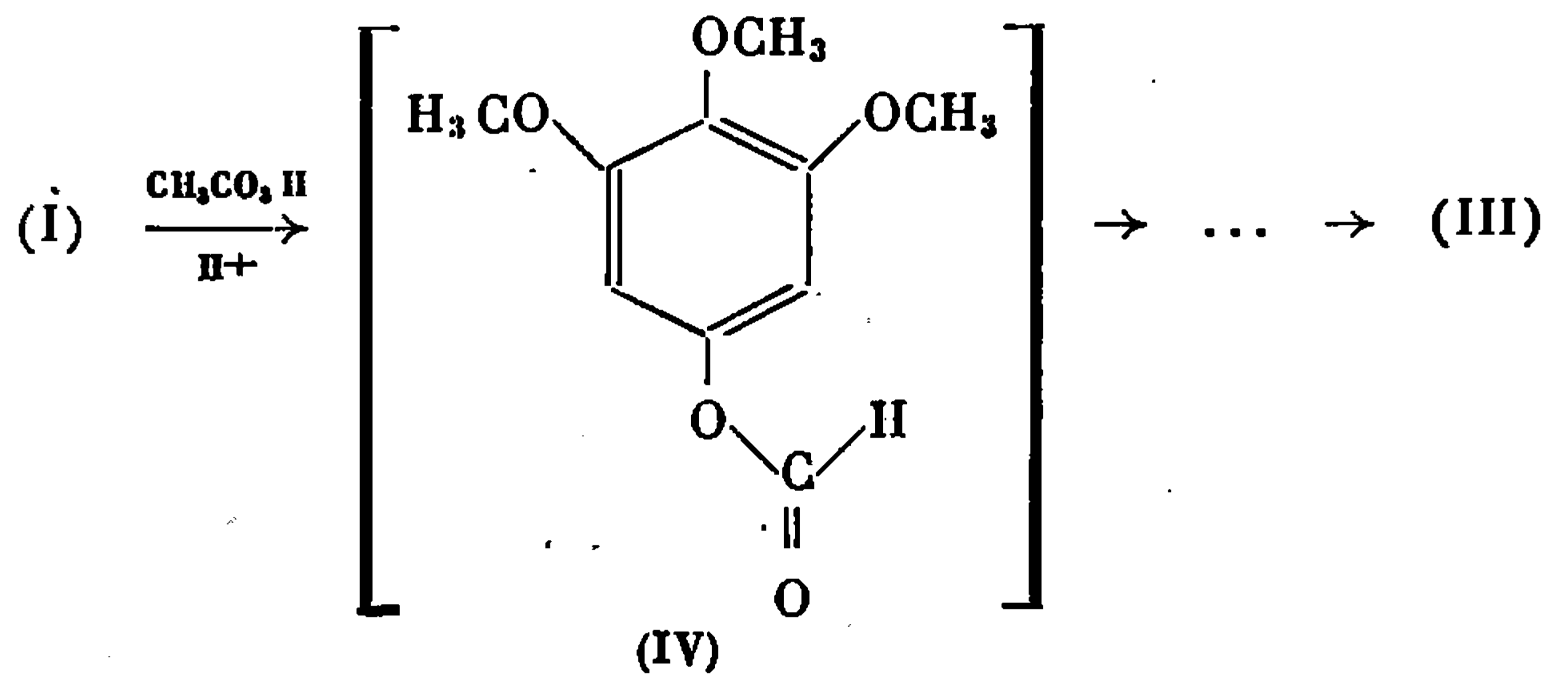
En vue d'effectuer la synthèse de l'antiarol (triméthoxy-3.4.5 phénol), produit naturel extrait du principe actif de l'*Antiaris toxicaria*, la triméthoxy-3.4.5 acétophénone a été oxydée selon la méthode de Baeyer-Villiger. L'acétate d'antiarol ainsi obtenu a été ensuite saponifié.

Dans une Note précédente (2) nous avons montré que la réaction de Baeyer-Villiger pourrait être une méthode avantageuse de synthèse du triméthoxy-3.4.5 phénol (antiarol) (II).

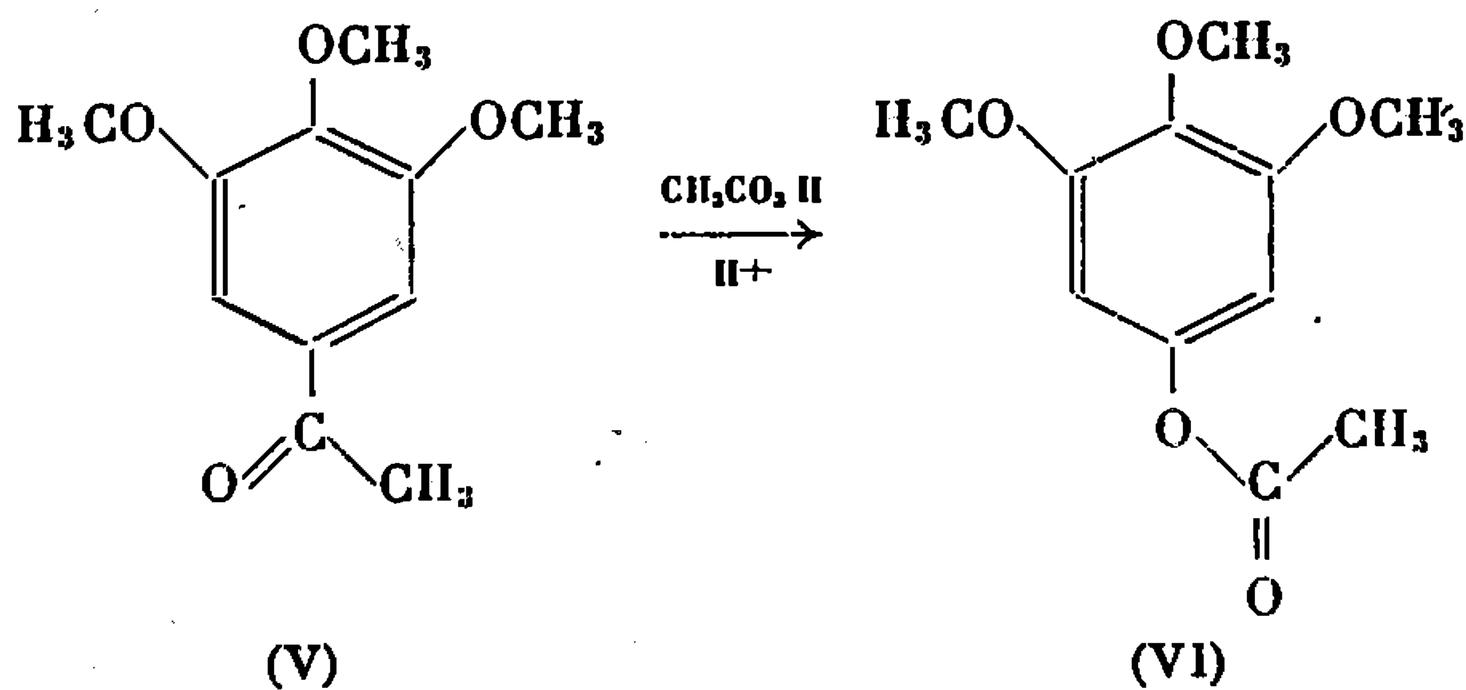
L'application de cette réaction à l'oxydation du triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde (I) ne devait cependant pas conduire à la synthèse de l'antiarol, mais à celle de la diméthoxy-2.6 benzoquinone (III) :



Nous avons pensé que la formation de cette quinone (III) à partir du triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde (I) provenait d'une réaction secondaire due à l'instabilité dans le milieu du formiate d'antiarol (IV) (produit intermédiaire de la réaction).



C'est la raison pour laquelle, au lieu de partir du triméthoxy-3.4.5 benzaldéhyde, nous avons effectué la réaction de Baeyer-Villiger sur la triméthoxy-3.4.5 acétophénone (V). Dans ces conditions, l'acétate d'antiarol (VI) formé est stable dans le milieu réactionnel et peut être isolé aisément.



D'autre part, la réaction d'oxydation selon Baeyer-Villiger des acétophénones substituées sur le noyau aromatique a déjà été étudiée ([3]) en utilisant comme agent oxydant l'acide peracétique dans l'acide acétique en présence de traces d'acide *p*-toluène sulfonique.

Dans notre cas, ce catalyseur a été avantageusement remplacé par de l'acide perchlorique anhydre, ce qui augmente la vitesse de la réaction.

La triméthoxy-3.4.5 acétophénone a été préparée selon A. G. Anderson et coll. ([4]), par action du méthyl lithium sur l'acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque dans l'éther (Rdt 40 %). Recristallisation dans le méthanol, F 75°C (litt. : 73-74°) ([4]). L'acide benzoïque de départ n'ayant pas réagi est récupéré à la fin de la manipulation. Le spectre de R. M. N. de l'acétophénone effectué en solution dans le deutério-chloroforme (référence interne : T. M. S.) présente :

1 singulet à $\delta = 7{,}20.10^{-6}$: 2 protons aromatiques;
1 » $\delta = 3{,}92.10^{-6}$: 9 » des trois groupements méthoxyles;
1 » $\delta = 2{,}67.10^{-6}$: 3 » du groupement $-\mathrm{C(=O)}-\mathrm{CH_3}$.

La réaction d'oxydation selon Baeyer-Villiger de la triméthoxy-3.4.5 acétophénone a été effectuée dans les conditions suivantes.

A une solution maintenue à 30°C de triméthoxy-3.4.5 acétophénone (V) dans l'acide acétique contenant 5 % d'acide perchlorique anhydre, on ajoute un excès d'acide peracétique à 30 %. Une légère coloration jaune orangé apparaît. Après 3 h, le mélange est dilué au demi avec de la glace. Le précipité jaune orangé qui se forme est alors filtré et recristallisé dans l'acide acétique. Ce produit, F 254°C, possède toutes les caractéristiques physiques d'un échantillon de référence de diméthoxy-2.6 benzoquinone. Rdt 10 %.

Le filtrat refroidi est traité par du bisulfite de sodium en vue d'éliminer les peroxydes.

Par extraction à l'éther on isole un produit qui, après recristallisation dans le mélange méthanol-eau, se présente sous forme de cristaux incolores, F 74°C, possédant toutes les caractéristiques physiques d'un échantillon de référence d'acétate d'antiarol. Rdt : 50 % (litt. F : 74°C) (5).

Le spectre de R. M. N. effectué dans le deutério-chloroforme (référence interne : T. M. S.) comporte :

1 singulet à $\delta = 6{,}35.10^{-6}$: 2 protons aromatiques;
1 » $\delta = 3{,}82.10^{-6}$: 9 » identiques des trois groupements méthoxyles;
1 » $\delta = 2{,}26.10^{-6}$: 3 » du groupement $O{-}CO{-}CH_3$.

L'acétate obtenu a été saponifié par une solution hydroalcoolique de potasse maintenue une heure à reflux. Après évaporation de l'alcool sous vide et filtration, la solution basique est neutralisée par de l'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu est filtré, séché, et recristallisé dans le benzène, F 147°C (litt. F 147-148°C) (6).

Ce produit est en tous points identique à un échantillon de référence d'antiarol.

Spectre de R. M. N. effectué dans le deutério-chloroforme (référence interne : T. M. S.).

1 singulet à $\delta = 6{,}11.10^{-6}$: 2 protons aromatiques;
1 » $\delta = 3{,}80.10^{-6}$: 3 » attribués au groupement méthoxyle en para;
1 » $\delta = 3{,}78.10^{-6}$: 6 » attribués aux deux groupements méthoxyle en méta.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) Travail réalisé avec l'aide d'une subvention de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(2) J. Andrieux et G. Emptoz, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 261.
(3) A. Ballio et L. Almirante, *Ann. Chim.* (Rome), 41, 1951, p. 421.
(4) A. G. Anderson et H. F. Greef, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2923.
(5) E. Chapman, A. G. Perkin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 3015.
(6) M. Jouanne, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1967.

(Laboratoire de Phytochimie associé au C. N. R. S., Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivités électriques de monocristaux de complexes formés entre le tétracyanoquinodiméthane et quelques amines organiques.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques complexes de stœchiométrie 1-2 formés entre le tétracyanoquinodiméthane et certaines amines organiques ont pu être isolés à l'état de monocristaux bien développés. Il s'agit en particulier des espèces dans lesquelles le réactif électrophile se trouve associé aux cations triéthylammonium et méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium. La disposition de ces échantillons a permis d'effectuer des mesures de résistivité dans plusieurs directions cristallographiques.

1. Introduction. — Dans deux Notes précédentes [1] nous avions rapporté les valeurs des résistivités électriques et des énergies d'activation de conductivité caractéristiques de plusieurs complexes isolables formés entre le tétracyanoquinodiméthane et diverses amines organiques. Ces premières mesures avaient été effectuées sur des échantillons microcristallins préalablement pulvérisés, puis comprimés sous forme de disques isotropes. Certains de ces produits ayant pu être obtenus à l'état de monocristaux, nous avons repris ces essais en cherchant à mettre en évidence une anisotropie électrique.

2. Obtention des monocristaux. — Les échantillons sont préparés par cristallisation contrôlée en abaissant très progressivement (de 0,2 à 0,5°C par jour) la température d'une solution du complexe en question dans l'acétonitrile anhydre. Le mélange, initialement en très légère sursaturation (la solubilité du complexe est voisine de 8 g.l^{-1} à 25°C) est maintenu sous atmosphère inerte afin d'éviter la décomposition du soluté (brunissement de la solution).

Dans une première étape, un germe sélectionné est suspendu dans le liquide placé dans une petite cellule (15 ml) qui est elle-même disposée à l'intérieur d'une enceinte thermostatique. La température de celle-ci est ramenée de 28 à 20°C en une vingtaine de jours environ. Cette première phase permet d'obtenir un cristal dont la taille est relativement petite.

La même opération est alors reproduite dans un montage de plus grande capacité (500 à 1000 ml) en utilisant comme germe le cristal précédemment isolé. Celui-ci est suspendu dans la solution mère par l'intermédiaire d'un arbre animé d'un mouvement de rotation alternatif. La croissance est

arrêtée lorsqu'on observe, sur les parois du récipient, des cristallisations secondaires incontrôlables. Les monocristaux ainsi développés sont alors examinés afin d'éliminer tous ceux qui présentent des défauts de structure (macles, etc.).

On a pu ainsi préparer des échantillons de dimensions convenables à partir de quatre des complexes antérieurement cités ([1]). Il s'agit des dérivés où le radical anion $TCNQ^-$ est associé aux cations triéthylammonium, diéthylcyclohexylammonium, méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium et triméthyl-1.2.3 benzimidazolium. L'expérience a échoué dans le cas des composés du même type obtenu à partir des bases quinoléiques et benzothiazoliques. A titre d'exemples, précisons que les monocristaux triéthylammonium — $(TCNQ)_2$ et méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium — $(TCNQ)_2$ dont il sera question dans la suite avaient respectivement comme dimensions maximales (en millimètres) $30 \times 10 \times 1$ et $10 \times 6 \times 5$.

3. Dispositifs de mesure des résistivités électriques. — L'inégalité des résistivités mesurées suivant les trois axes cristallographiques nécessite d'avoir recours à des montages différents.

Lorsqu'il s'agit d'opérer dans les directions de plus faible conductivité, il suffit de peindre avec de la laque d'argent, sur deux faces parallèles, opposées, du monocristal convenablement taillé et poli, deux électrodes d'argent alimentées par des fils du même métal.

Au contraire, la plus grande conductivité est telle que ce type de contact devient totalement insuffisant. Nous avons résolu ce problème en plaçant l'une des extrémités du cristal dans une réserve de mercure servant de borne d'alimentation et dont le niveau pouvait être ajusté de l'extérieur. En élevant celui-ci d'une hauteur connue (mesurée au cathétomètre) on modifie alors la résistance d'une quantité équivalente à la partie de l'échantillon qui a été immergée au cours de l'opération.

Les cellules ainsi constituées sont ensuite intercalées dans un pont de mesure dont les caractéristiques ont déjà été décrites ([1]).

4. Résultats expérimentaux. — 4.1. *Complexe triéthylammonium-*$(TCNQ)_2$. — L'anisotropie de conductivité électrique des cristaux de ce complexe a déjà été signalée par R. G. Kepler et coll. ([2]), ce qui permet une comparaison directe avec nos propres résultats. En désignant par ρ la résistivité mesurée sur un disque comprimé isotrope et par ρ', ρ'' et ρ''' les valeurs relatives aux trois axes d'un monocristal, on obtient :

— Valeurs rapportées par R. G. Kepler (T = 23°C, exprimées en Ω.cm) :

$$\rho = 20, \quad \rho' = 0{,}25, \quad \rho'' = 25, \quad \rho''' = 1\,000;$$

— Valeurs trouvées à la suite de nos essais (T = 25°C, exprimées en Ω.cm) :

$$\rho = 6{,}5, \quad \rho' = 0{,}30, \quad \rho'' = 30, \quad \rho''' = 700.$$

4.2. *Complexe méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium-*$(TCNQ)_2$. — Des expériences du même type effectuées sur cette nouvelle association ont conduit aux valeurs ($T = 25^oC$, exprimées en $\Omega.cm$) :

$$\rho = 1,8, \qquad \rho' = 0,15, \qquad \rho'' = 23, \qquad \rho''' = 430.$$

4.3. *Remarque.* — Du fait de la conductibilité thermique élevée du mercure, le montage utilisé pour mesurer la plus grande conductivité permet de mettre très facilement en évidence un effet thermoélectrique et d'en déterminer le sens. Il suffit de placer la partie inférieure de la cellule (qui contient le mercure) dans un bain porté à une température différente de celle du contact supérieur. Le gradient de température qui s'établit transitoirement entre les deux extrémités du monocristal provoque alors la rupture de l'équilibre précédemment réalisé en enceinte isotherme. Le sens du courant qui apparaît dans ces conditions montre que les porteurs de charges responsables du phénomène sont négatifs.

5. Conclusions. — L'obtention de quelques échantillons monocristallins de complexes 1-2 formés entre le tétracyanoquinodiméthane et certaines amines organiques nous a permis de généraliser l'observation faite par R. G. Kepler (2) sur d'autres composés du même type.

L'anisotropie de conductivité électrique manifestée par l'association entre l'anion radical et le cation méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium apparaît dans la suite des valeurs ($T = 25^oC$, exprimées en $\Omega.cm$) :

$$\rho' = 0,15, \qquad \rho'' = 23, \qquad \rho''' = 430.$$

Comme dans le cas du dérivé de la triéthylamine, les deux résistivités les plus faibles encadrent celle qui caractérise un échantillon pulvérisé isotrope comprimé ($\rho = 1,8$).

Ce nouveau composé présente l'avantage de donner naissance à des monocristaux relativement peu fragiles dont la manipulation est aisée.

L'étude qualitative du phénomène thermoélectrique qui y apparaît sous l'influence d'un gradient thermique montre que les porteurs de charge sont négatifs.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688; 265, série C, 1967, p. 777.

(2) R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3523 et 3528.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique,*
C. N. R. S., E. R. A., nº 23,
E.N.S.I.C., Faculté des Sciences de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la variation de l'énergie totale de liaison dans les systèmes moléculaires irradiés.* Note (*) de M. GILBERT NAUDET et Mme SUZANNE PASSE, présentée par M. Francis Perrin.

A l'aide de résultats expérimentaux, sélectionnés dans les publications, nous étudions l'évolution de l'énergie de liaison d'un système moléculaire sous irradiation. Nous comparons cette variation d'énergie de liaison avec l'énergie totale de liaison du système initial et avec l'énergie absorbée dans le milieu au cours de l'irradiation.

Il s'agit de définir et d'étudier un paramètre énergétique global qui puisse rendre compte de l'effet d'une irradiation sur un système moléculaire. Considérant que les propriétés du système étudié dépendent de ses caractéristiques structurales, nous nous intéressons ici uniquement aux variations de structure provoquées par irradiation. Dans cette optique, la grandeur dont l'étude s'impose est la variation de l'énergie totale des liaisons du système entre l'état initial avant irradiation et l'état final après irradiation. Soit ΔW cette variation

$$\Delta W = W_1 - W_0,$$

où W_1 est l'énergie totale des liaisons du système dans l'état final et W_0 est l'énergie totale des liaisons du système dans l'état initial.

Si $\Delta W > 0$, le système moléculaire initial sous l'action du rayonnement a cédé de l'énergie au milieu extérieur pour augmenter son énergie de liaison : l'état final sera plus lié que l'état initial; il y aura eu structuration du système moléculaire irradié.

Si $\Delta W < 0$ le système a conservé une partie de l'énergie absorbée, son énergie de liaison a diminué : l'état final sera moins lié que l'état initial; il y aura eu déstructuration du système.

Il est apparu intéressant de comparer ΔW à l'énergie totale des liaisons du système initial, W_0. Le rapport $\mathcal{F} = \Delta W / W_0$ montre dans quelle proportion le système se structure (ou se déstructure si le signe est négatif) par irradiation. Nous l'appellerons *facteur énergétique de structuration.*

D'autre part, il est aussi intéressant de comparer la variation d'énergie de liaison ΔW à l'énergie absorbée dans le système au cours de l'irradiation W_{abs}. Nous appellerons le rapport $\mathcal{E} = \Delta W / W_{abs}$ *efficacité énergétique* du rayonnement pour le système considéré. Son signe est celui de ΔW avec les conséquences que cela entraîne (structuration, déstructuration). Sa valeur absolue représente bien l'efficacité du rayonnement, du point de vue qui nous intéresse ici.

A partir de résultats expérimentaux sélectionnés dans la littérature, nous avons calculé les valeurs de $\mathcal{F}$ et de $\mathcal{E}$ pour différents systèmes moléculaires irradiés.

La détermination de ΔW demande une description précise, qualitative et quantitative, de l'état initial et de l'état final, et la connaissance de l'énergie totale de liaison de toutes les espèces moléculaires du sytème. Le bilan atomique doit s'équilibrer rigoureusement entre l'état initial et l'état final. Ceci exige un ajustement des résultats expérimentaux dans la limite des marges d'erreurs annoncées.

TABLEAU I.

Système moléculaire.	Rayonnement.	$\mathcal{F}$.	$\mathcal{E}$.	Références.
H_2O vapeur	γ ^{60}Co	—0,19	—0,0002	(1)
(H_2O + NH_3) vapeur	γ ^{60}Co	—0,04	—0,0076	(1)
(H_2O + NH_3 + O_2) vapeur	γ ^{60}Co			
	a. dose $< 1{,}2.10^{20}$ eV/g	+0,15	+0,172	(1)
	b. $1{,}2.10^{20} < d < 3.10^{20}$ eV/g	+0,13	+0,152	
	c. $3.10^{20} < d < 5.10^{20}$ »	+0,12	+0,136	
(H_2O + CO) solution	γ ^{60}Co	+0,007	+0,006	(2)
(H_2O + CO + O_2) solution	Rayons X 220 keV	+0,016	+0,012	(3)
(H_2O + NO) solution	γ ^{60}Co	+0,020	+0,025	(4)
(H_2O + NO + CH_3OH) solut.	γ ^{60}Co	+0,049	+0,102	(5)
CH_3CH_2OH liquide	γ ^{60}Co	—0,011	—0,029	(6)
CH_3CH_2OH gaz	Particules α ^{210}Po	—0,010	—0,036	(7)
CH_3CH_2OH gaz	e^- de 2 MeV	—0,013	—0,048	(8)
H_2S gaz	U. V. (λ = 2 370 Å)	—0,030	—0,041	(9)
(H_2S + I_2) gaz	U. V. (λ = 2 537 Å)	—0,022	—0,036	(10)
(H_2S + I_2 + CO_2) gaz	U. V. (λ = 2 537 Å)	—0,015	—0,027	(10)
(H_2S + Br_2) gaz	U. V. (λ = 2 537 Å)	+0,018	+0,025	(10)
(H_2S + Br_2 + CO_2) gaz	U. V. (λ = 2 537 Å)	+0,044	+0,082	(10)
C_6H_{14} liquide	γ ^{60}Co	—0,071	—0,058	(11), (12)
NH_3 liquide	γ ^{60}Co	—0,065	—0,007	(13)
N_2H_4 gaz	U. V. (1 236 Å)	+0,078	+0,139	(14)
Azométhane gaz	U. V. (3 660 Å)	+0,075	+0,90	(15), (16)
cis-but-2-ène gaz	U. V. (λ = 1 849 Å)	—0,008	—0,053	(17)
ClNO gaz	Visible (6 350 Å)	—0,047	—0,37	(18)

L'examen des résultats montre que $\mathcal{F}$ et $\mathcal{E}$ varient dans un assez grand domaine. Ainsi $\mathcal{F}$, dans les exemples choisis, se situe entre 0,007 et 0,15 dans les cas de structuration et — 0,010 et — 0,20 lorsqu'il y a déstructuration. $\mathcal{E}$, qui caractérise la stabilité du système initial vis-à-vis du rayonnement utilisé, varie aussi de façon assez importante. Remarquons que les valeurs données ici ne sont pas des limites. Notamment l'efficacité énergétique pourrait théoriquement dépasser 1, par exemple dans le cas de systèmes métastables.

Les résultats obtenus montrent que :

— le signe de ΔW, qui détermine celui de $\mathcal{F}$ et de $\mathcal{E}$, est généralement négatif pour les systèmes unimoléculaires, et souvent positif pour les systèmes à plusieurs molécules. Ce fait est plus marqué pour les rayon nements de grande énergie (γ, particules α, ...) que pour les photons ultraviolets ou visibles;

— l'énergie absorbée dans le système moléculaire ne peut, à elle seule, donner aucune indication, ni sur l'importance des transformations structurales, ni sur le sens de celles-ci (structuration ou déstructuration);

— les paramètres étudiés ici donnent une information globale sur ces transformations. Ils mettent l'accent sur les modifications de structure, c'est-à-dire sur ce qui donne au système sa spécificité.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) A. R. Anderson et coll., *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1966, p. 359.
(2) Y. Raef et A. J. Swallow, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 1631.
(3) T. Balkas et coll., *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1966, p. 81.
(4) W. A. Seddon et H. C. Sutton, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 2323.
(5) T. W. Woodward et H. C. Sutton, *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1966, p. 70.
(6) J. J. J. Myron et G. R. Freeman, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 381.
(7) J. M. Ramaradhya et G. R. Freeman, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 1836.
(8) L. W. Sieck et R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1699.
(9) G. S. Forbes et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1431.
(10) B. de B. Darwent et coll., *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2346.
(11) A. V. Topchiev, *Radiolysis of Hydrocarbons*.
(12) H. A. Dewhurst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1960, p. 1050.
(13) J. Belloni, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1281.
(14) L. J. Stief et coll., *J. Chem. Phys.*, 46, n° 2, 1967, p. 592.
(15) S. Toby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1959, p. 3822.
(16) E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, 1, 1954, p. 376.
(17) P. Borrell et F. C. James, *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1966, p. 2452.
(18) G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 102.

(*Service de Documentation*,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette*, *Essonne*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'un effet cocatalytique de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans la polymérisation de l'indène par le tétrachlorure d'étain.* Note (*) de MM. **Alain Polton** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude cinétique a montré un effet cocatalytique de l'eau dans le cas de la polymérisation de l'indène amorcée par le tétrachlorure d'étain en solution dans le chlorure de méthylène. Cet effet est maximal pour un rapport molaire $|H_2O|/|SnCl_4|$ égal à 0,25. De plus, l'acide chlorhydrique est un cocatalyseur extrêmement actif.

La polymérisation cationique de l'indène peut donner des hauts polymères lorsqu'on opère dans le chlorure de méthylène ([1]). Nous nous sommes intéressés plus récemment au problème de la cocatalyse et il a été montré ([2]) que l'eau ne semblait pas intervenir dans le cas de l'amorçage de la polymérisation à basse température de l'indène par le tétrachlorure de titane. La présente Note est relative à la mise en évidence du rôle cocatalytique de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans la polymérisation de l'indène par le tétrachlorure d'étain en solution dans le chlorure de méthylène, à — 30°C.

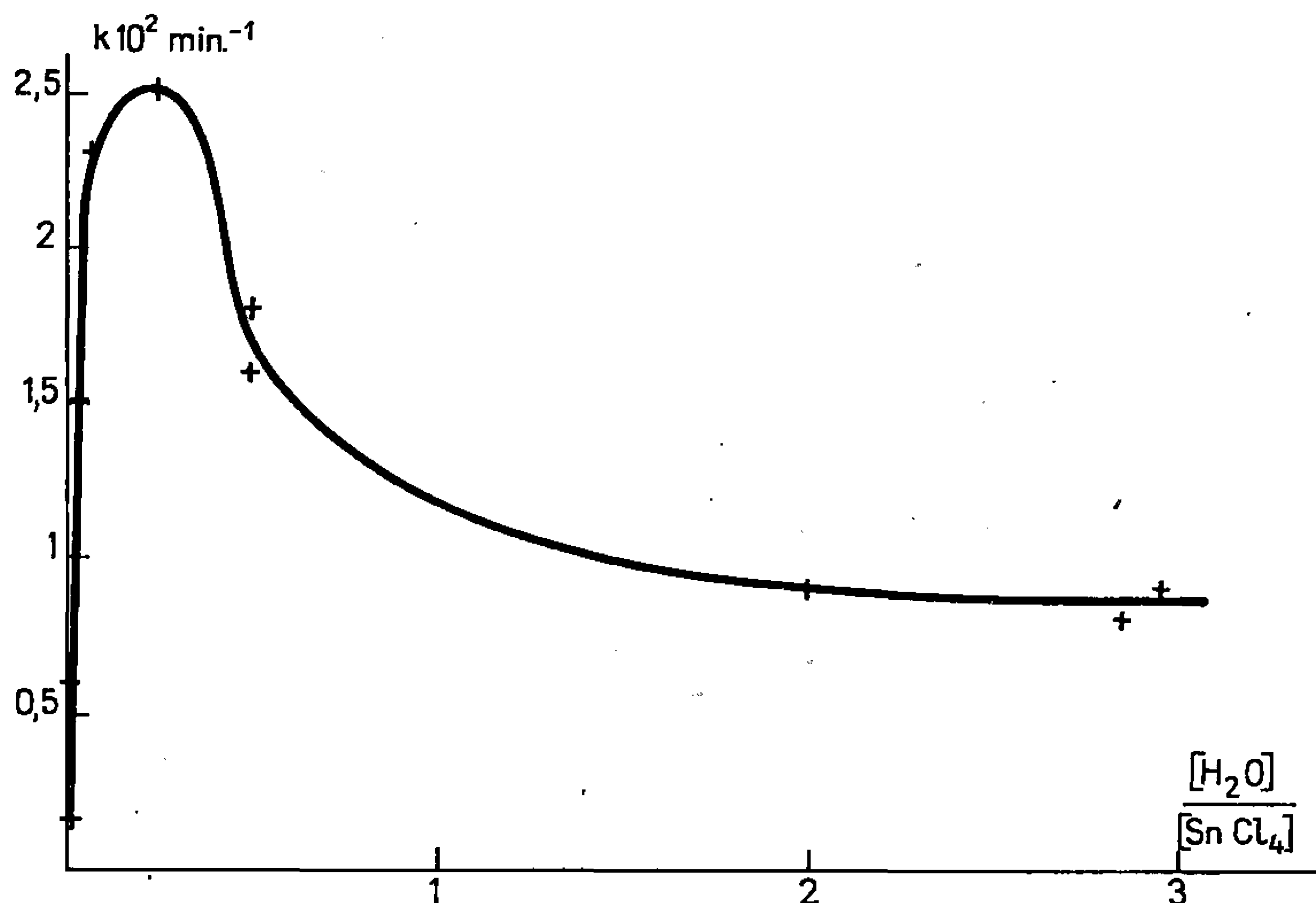
La cinétique de la réaction a été suivie par dilatométrie. Afin d'éliminer au préalable le plus complètement possible les traces de cocatalyseurs éventuels donneurs de protons, et en particulier les traces d'eau, tous les réactifs ont été traités sous vide par des films de sodium [([3]), ([4])]. Tous les récipients, ainsi que le dilatomètre, étaient entièrement scellés sous vide. La solution de tétrachlorure d'étain, l'eau et l'acide chlorhydrique étaient introduits dans de petites ampoules scellées. L'eau était en général ajoutée au mélange solvant-monomère à la température ordinaire.

Dans tous les cas, quelles qu'aient été les précautions prises pour opérer en milieu anhydre, par exemple en rinçant le dilatomètre avec un solvant pur avant l'expérience afin d'entraîner l'eau adsorbée sur les parois, la polymérisation a toujours eu lieu et la conversion a été complète. On a constaté que la quantité d'eau présente modifiait seulement la vitesse de la réaction, cette dernière pouvant être pratiquement terminée en 1 h ou au contraire s'étendre sur 48 h, tandis que les masses moléculaires restent inchangées. Immédiatement après le cassage de l'ampoule de tétrachlorure d'étain, la solution est incolore et elle le demeure jusqu'au ce que le degré de conversion atteigne environ 60 %. Elle prend ensuite une coloration rose qui apparaît graduellement et devient de plus en plus marquée au fur et à mesure que la réaction progresse. Le spectre

d'absorption dans le visible et l'ultraviolet de cette solution présente à 5 300 Å un maximum dont l'intensité croît au cours du temps.

Il ressort de l'étude de l'effet de l'eau sur la vitesse de polymérisation que le facteur déterminant est le rapport R = $[H_2O]/[SnCl_4]$ de la concentration molaire en eau à la concentration molaire en tétrachlorure d'étain.

Quand on n'ajoute pas d'eau, la réaction est d'abord lente et elle s'accélère ensuite au bout de quelques heures. Cette période d'induction dépend des précautions prises pour le séchage, et elle peut atteindre 20 h pour une concentration en tétrachlorure d'étain égale à 9.10^{-3} mole.l^{-1}.



Influence de l'eau sur la vitesse de polymérisation. [monomère] = 0,76 mole.l^{-1}; $[SnCl_4]$ = 9.10^{-3} mole.l^{-1}; solvant : CH_2Cl_2; température : — 30°C.

Quand R croît mais reste inférieur à 10^{-2}, la période d'induction est moins marquée, mais elle subsiste toujours et les courbes cinétiques ne sont pas simples. Lorsque R est égal à 10^{-2} ou à une valeur supérieure, la réaction démarre presque aussitôt, la période d'induction ne dépassant pas 2 ou 3 mn. Dans ce cas, l'ordre interne de la réaction par rapport à la concentration en monomère est égal à 1 pendant la plus grande partie de la polymérisation. L'addition d'eau accroît la vitesse jusqu'à un rapport R égal à 0,25 (*voir* figure). Quand ce dernier dépasse 0,25, la vitesse décroît puis tend à devenir indépendante de la concentration en eau, au moins jusqu'à un rapport R égal à 3, tandis que le milieu devient hétérogène.

On a également préparé des ampoules contenant à la fois l'eau et le tétrachlorure d'étain. Il se forme des cristaux d'hydrate insoluble qui précipitent. Les vitesses des expériences réalisées dans ces conditions sont beaucoup plus faibles que celles observées en ajoutant d'abord l'eau au solvant en solution diluée.

TABLEAU I.

Comparaison des effets cocatalytiques de l'eau et de l'acide chlorhydrique.
Solvant : chlorure de méthylène; température : — 30°C.

Monomère (mole.l⁻¹).	$SnCl_4$ (mole.l⁻¹).	k (mn⁻¹) pour HCl $= 1,3.10^{-3}$ mole.l⁻¹.	k (mn⁻¹) maximal dans le cas de l'eau (mole l⁻¹).
0,76.........	$9 \quad .10^{-3}$	$5,38.10^{-1}$	$2,5.10^{-2}$; $[H_2O] = 2,25.10^{-3}$
0,76.........	$2,6.10^{-2}$	$7,29.10^{-1}$	$3,9.10^{-2}$; $[H_2O] = 6,5 \quad .10^{-3}$

Lors des premières expériences, une série de résultats irreproductibles a permis de penser que l'eau n'était pas le seul cocatalyseur possible. On a constaté que l'acide chlorhydrique, qui peut éventuellement se former par dissociation du solvant au cours des scellements, était un cocatalyseur beaucoup plus actif que l'eau, comme le montre le tableau I.

L'élimination de l'acide chlorhydrique a été assurée en laissant dans les ampoules de solvant, jusqu'à leur utilisation, un mince film de sodium qui sert aussi de témoin.

L'eau et l'acide chlorhydrique jouent donc un rôle cocatalytique très important dans cette polymérisation. Dans le cas de l'eau, d'autres chercheurs ont obtenu des résultats comparables avec d'autres monomères aromatiques [(5), (6)]. Ils concluent à l'intervention de l'eau dans la réaction d'amorçage par l'intermédiaire d'un hydrate inférieur hypothétique du tétrachlorure d'étain. Les hydrates du tétrachlorure d'étain isolés jusqu'à présent (7) sont le trihydrate, considéré comme inactif en polymérisation cationique, et le dihydrate, préparé en phase vapeur à 20°C.

Quand on n'ajoute pas volontairement de l'eau, l'amorçage pourrait être dû à de très faibles quantités d'eau résiduelle qu'on n'aurait pas réussi à éliminer. Un amorçage direct n'est pas non plus totalement exclu, étant donnée la constante diélectrique relativement élevée du solvant. Enfin, la formation lente dans le milieu réactionnel de faibles quantités d'acide chlorhydrique pourrait également provoquer l'amorçage, puisqu'on a vu que l'acide chlorhydrique était un cocatalyseur beaucoup plus actif que l'eau.

En présence d'eau, on peut supposer que l'amorçage est dû à un hydrate inférieur du tétrachlorure d'étain. Cet hydrate serait peu stable, et la forme stable serait l'hydrate supérieur inactif. Aux faibles concentrations en eau, la formation de l'hydrate inférieur actif serait favorisée, et il serait immédiatement consommé en donnant des centres actifs. Quand la quantité d'eau croît, l'hydrate supérieur serait formé en quantités croissantes, ce qui abaisserait la concentration en centres actifs. Quand on

prépare au préalable des ampoules contenant à la fois l'eau et l'amorceur, il se formerait principalement l'hydrate supérieur stable et inactif, ce qui rendrait compte des faibles vitesses observées dans ce cas.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

([1]) P. SIGWALT, *J. Pol. Sc.*, 52, 1961, p. 15-22.

([2]) H. CHERADAME et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 159.

([3]) G. CHAMPETIER, M. FONTANILLE, A. C. KORN et P. SIGWALT, *J. Pol. Se.*, 58, 1962, p. 911.

([4]) H. CHERADAME, *Thèse*, Paris, 1966.

([5]) F. S. DAINTON et R. H. TOMLINSON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 151.

([6]) C. G. OVERBERGER, R. J. EHRIG et R. A. MARCUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1958, p. 2456.

([7]) *Cationic polymerization and related complexes*, edited by P. H. Plesch, Cambridge, England, 1953.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences, associé au C.N.R.S.,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cristallisation d'un polyoxyéthylène en présence d'un de ses oligomères.* Note (*) de MM. **Jean Terrisse, Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un récent travail (¹), on a examiné, au moyen de la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg et de la picnométrie, un polyoxyéthylène de masse moléculaire $M_n \doteq 9\,500$, cristallisé à partir de l'état fondu. On a constaté que l'épaisseur des lamelles dans lesquelles se trouve localisé le polymère, égale à un sous-multiple entier de la longueur totale des chaînes macromoléculaires, croît rapidement avec la température de cristallisation; le taux de cristallinité de l'échantillon accuse corrélativement une nette augmentation, en s'approchant sensiblement de la valeur unitaire.

L'addition d'un solvant affecte souvent la stabilité d'une phase cristalline de la même manière qu'une élévation de la température; il nous a donc paru intéressant d'étudier le mécanisme de cristallisation et la morphologie structurale de ce même polyoxyéthylène, cristallisé non plus à l'état pur, mais en présence de quantités croissantes d'un solvant. Dans la présente Note, nous décrivons les premiers résultats d'une telle étude.

Le solvant que nous avons employé est un oligomère du polyoxyéthylène, de masse moléculaire $M_n = 173$ (fraction F 200, fournie par les Établissements Fluka). Nous l'avons choisi pour son point de fusion très bas qui nous permet de l'utiliser à la température ambiante, sans craindre qu'il ne cristallise en même temps que le polymère.

Les mélanges binaires polymère-oligomère étaient tous préparés de la même manière et cristallisés dans les mêmes conditions. Fondus d'abord à 80°C, ils étaient violemment agités pendant 15 mn et atteignaient ainsi une homogénéité de composition satisfaisante. Ils étaient ensuite trempés dans un bain thermostaté à 30°C dans lequel ils séjournaient jusqu'au terme du processus de cristallisation. D'apparence homogène, ces échantillons présentent des textures qui évoluent de façon continue avec leur teneur en solvant; d'abord sphérolithiques, celles-ci deviennent confuses à mesure que la teneur en oligomère s'accroît de façon importante. Quant à leur consistance, elle est d'abord dure, puis cireuse, et ne devient véritablement fluide que pour des échantillons contenant plus de 90 % d'oligomère.

Dans une première partie, nous avons étudié ces systèmes au moyen de la diffraction des rayons X aux petits angles. Nous avons constaté que la structure lamellaire, caractéristique du polymère pur, se maintient en présence de solvant, jusqu'à des teneurs pouvant atteindre 80 % en F 200. Comme en témoigne cependant l'élargissement des raies de diffraction, la qualité de l'organisation s'amenuise progressivement avec la dilution.

Quant à l'espacement de Bragg de l'édifice lamellaire, qui est de 200 Å pour le polymère pur cristallisé à 30°C ([1]), il diminue rapidement avec la concentration et atteint la valeur de 80 Å pour l'échantillon contenant 20 % de polymère (*fig.* 1). Cette valeur est comparable à celle relative aux monocristaux lamellaires obtenus par cristallisation à partir de solutions extrêmement diluées ([2]). La structure du polymère évolue donc d'une façon continue entre celle observée lors d'une cristallisation en masse et celle rencontrée dans les monocristaux formés en solution diluée.

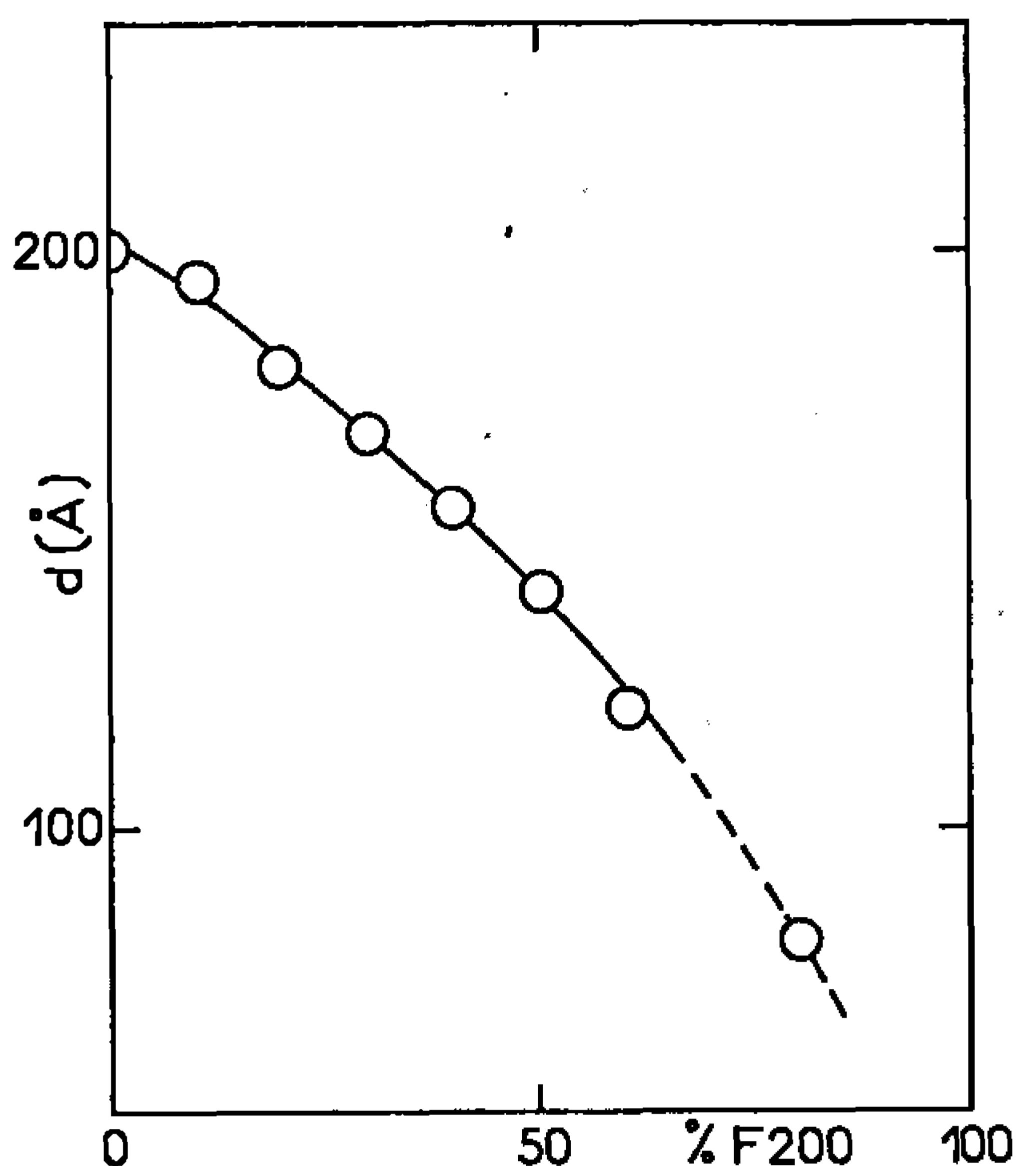


Fig. 1.

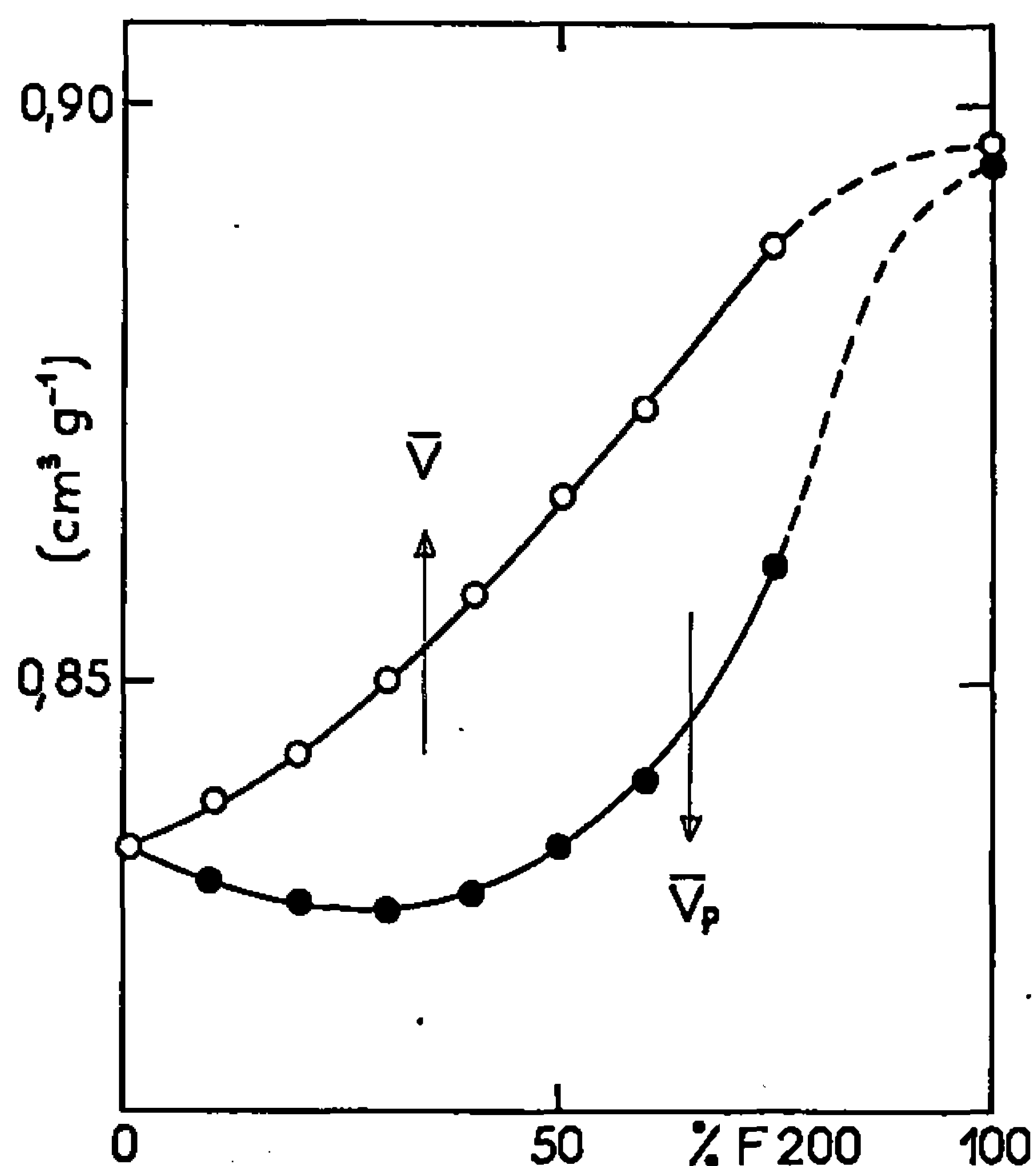


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de l'espacement de Bragg de l'édifice lamellaire en fonction de la teneur en solvant.

Fig. 2. — Évolution du volume spécifique $\overline{V}$ du mélange et du volume spécifique partiel $\overline{V}_p$ du polymère en fonction de la teneur en solvant.

Dans une deuxième partie, nous avons déterminé, par pienométrie, le volume spécifique $\overline{V}$ des mélanges cristallisés à 30°C (*fig.* 2). En admettant l'additivité des volumes spécifiques partiels des constituants, à savoir $\overline{V}_p$ pour le polymère et $\overline{V}_s$ pour le solvant, nous avons pu calculer $\overline{V}_p$ en fonction de la teneur pondérale x du système en solvant : $\overline{V}_p = (\overline{V} - x\overline{V}_s)/(1-x)$. Pour les échantillons riches en polymère, on constate (*fig.* 2) que $\overline{V}_p$ diminue sensiblement à mesure que croît la teneur en F 200; le taux de cristallinité intrinsèque du polymère, qui est de 0,76 ([1]) en l'absence de solvant, augmente donc avec la dilution. Pour les échantillons riches en solvant, $\overline{V}_p$ augmente au contraire rapidement jusqu'à la valeur de 0,8941 $cm^3.g^{-1}$ ([1]) qui caractérise le polymère liquide à la température de l'expérience. Cette

évolution témoigne d'une dissolution progressive du polymère dans son oligomère. L'augmentation du taux de cristallinité étant ainsi accompagnée d'une dissolution, il est difficile de connaître de façon précise le volume spécifique du polymère non dissous et de savoir par conséquent si le taux de cristallinité de ce dernier est susceptible d'atteindre, au terme de son augmentation, la valeur unitaire.

Parmi les résultats exposés dans cette Note, le plus marquant, et sans doute le plus surprenant, est la diminution de l'épaisseur des lamelles du polymère en présence de solvant. Ce résultat appelle quelques remarques et pose quelques questions.

Notons tout d'abord que, dans le cas présent, la diffraction des rayons X ne fournit pas nécessairement une valeur correcte de l'épaisseur des lamelles du polymère dans le mélange. Il se peut en effet, et cela a été observé par ailleurs ([3]) avec un polyoxyéthylène de faible masse moléculaire dont les chaînes se trouvent dans une conformation de complète extension qu'une couche d'oligomère F 200 vienne s'insérer entre les feuillets de polymère. Dans une telle éventualité cependant, les lamelles cristallines auraient une épaisseur encore plus petite que celle suggérée par les espacements de Bragg mesurés, et le phénomène de leur amincissement n'en serait que plus prononcé.

Très important, cet amincissement nous oblige à considérer le problème de la cristallisation des polymères sous un angle nouveau, car il contredit toutes les prévisions des théories, telles qu'elles sont du moins formulées à l'heure actuelle. En effet, dans une vision thermodynamique du phénomène, la présence de solvant provoque l'abaissement du point de fusion, et devrait de ce fait entraîner par compensation une augmentation de l'épaisseur des lamelles du polymère. Une interprétation cinétique conduirait au même résultat, le degré de surfusion étant diminué.

La diminution de l'épaisseur des lamelles traduit une augmentation du nombre de repliements des chaînes macromoléculaires. Or l'étude du polymère pur ([1]) a montré que ce nombre de repliements ne varie en fonction de la température de cristallisation, que par bonds d'une unité. On s'attendrait donc à ce que l'augmentation du nombre de repliements au cours de la dilution, mise en évidence dans le présent travail, se fasse également par bonds successifs d'une unité. En fait, la décroissance de l'épaisseur des lamelles en fonction de la teneur en solvant (*fig.* 1) apparaît continue. L'explication de ce phénomène ne peut être trouvée que par l'étude d'autres systèmes polymère-oligomère, mettant en jeu des polymères de masses moléculaires différentes.

Notons enfin la similitude que présentent ces résultats avec ceux obtenus dans l'étude de l'influence de la distribution de la masse moléculaire sur l'épaisseur des lamelles d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire relati-

vement forte (4); cette étude a montré notamment que l'élimination, par fractionnement, des chaînes les plus courtes du polymère provoque un accroissement sensible de l'épaisseur des lamelles dans lesquelles il cristallise.

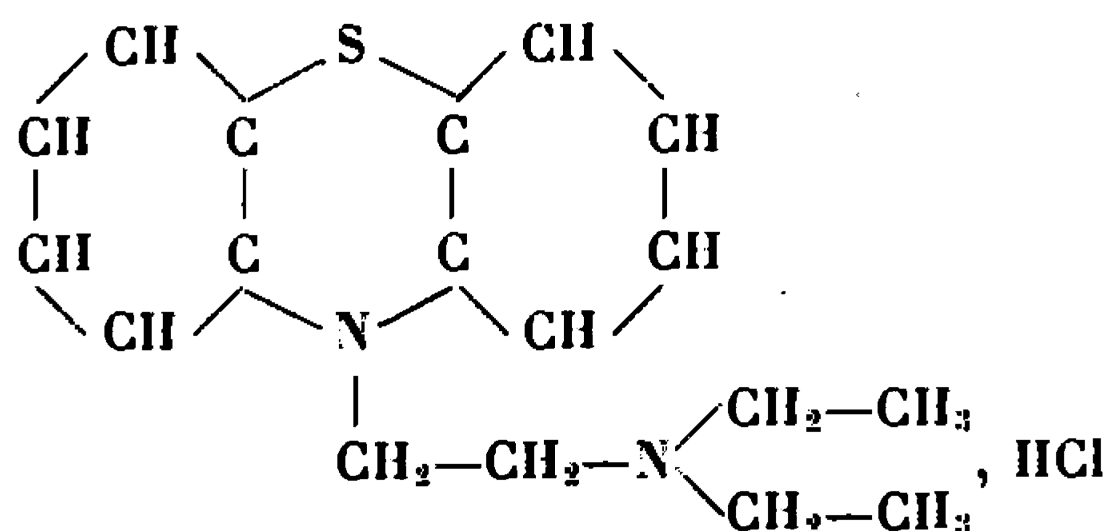
(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) J. P. ARLIE, P. SPEGT et A. SKOULIOS, *Macromol. Chem.*, 104, 1967, p. 212.
(2) P. H. GEIL, *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New-York, 1963.
(3) J. TERRISSE et A. SKOULIOS, *Makromol. Chem.* (sous presse).
(4) B. GILG, P. SPEGT, J. TERRISSE et A. SKOULIOS, *Makromol. Chem.*, 107, 1967, p. 39.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de (diéthylamino-2 éthyl)-10 phénothiazine.* Note (*) de MM. **Pierre Marsau**, **Jacques Housty** et **Jacques Martinez**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé est un des nombreux dérivés de la phénothiazine utilisés en Pharmacologie. Sa formule développée est la suivante :



il est également connu sous les noms de *diparcol* ou *diéthazine* (Codex français).

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$a = 7,34 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 16,41 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 15,22 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 98^\circ 15'.$$

Groupe spatial : $P\,2_1/c$ avec 4 molécules par maille.

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir d'un diffractogramme de poudre avec étalon interne. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au diffractomètre automatique sur un monocristal, de section à peu près carrée, allongé suivant la direction [100]. Toutes les mesures ont été obtenues en utilisant la radiation K_α du cuivre.

Structure cristalline. — La structure de départ a été résolue par application de la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle. 75 signes ont été déterminés pour les taches $0kl$ ce qui a permis, après avoir fait choix de la bonne séquence, d'obtenir la projection de la structure suivant Ox. L'application des 304 signes obtenus pour l'ensemble des taches hkl a permis d'effectuer un calcul de densité situant ainsi la molécule dans l'espace.

Nous avons alors entrepris l'affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés. Les calculs portent sur 2 304 facteurs de structure observés. Chaque atome étant affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope, le coefficient de reliabilité R est descendu de 24 % (départ) à 13,5 %.

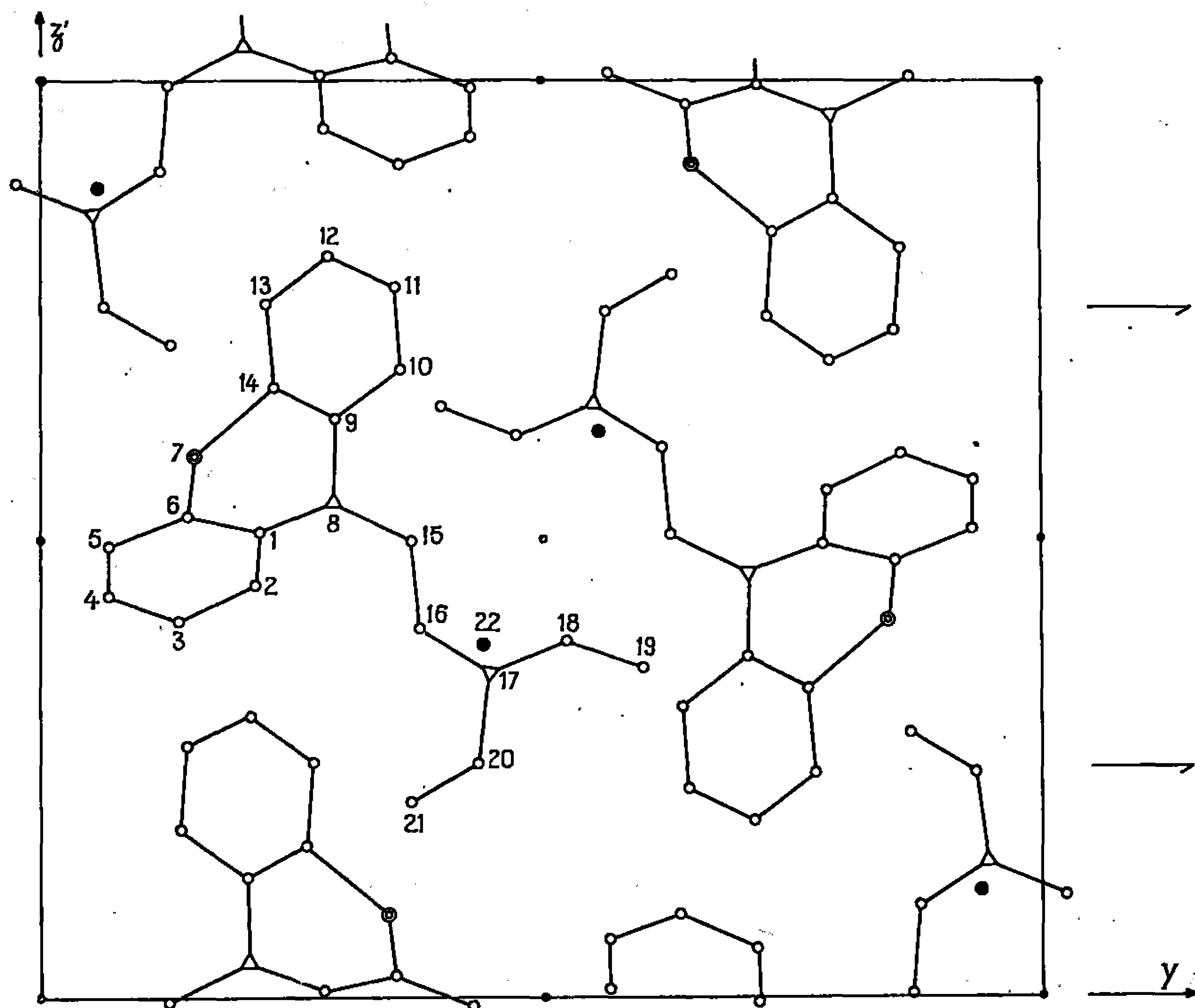


Fig. 1. — Projection de la structure suivant Ox.

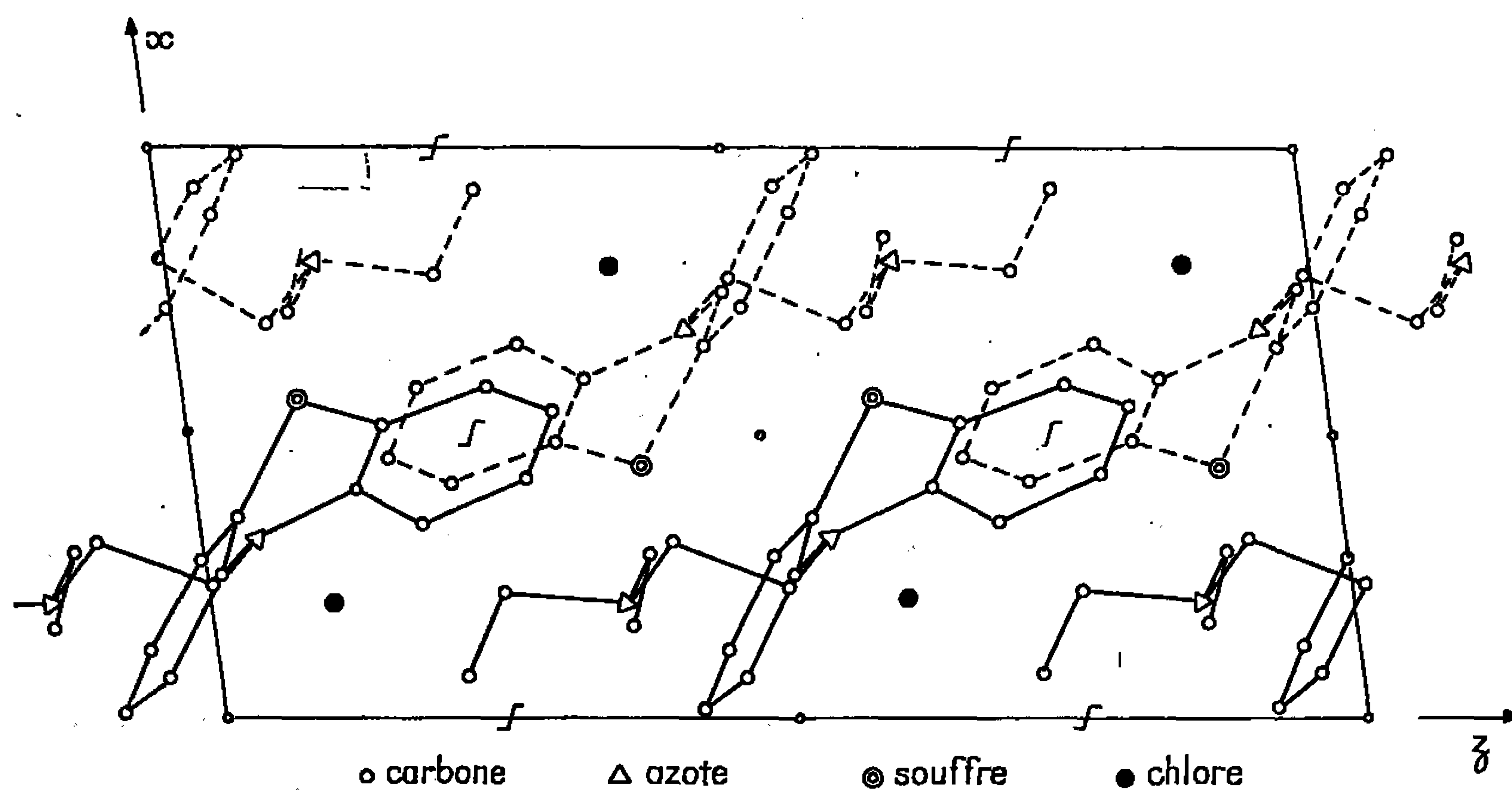


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Oy.

Nous poursuivons actuellement l'affinement sur l'ordinateur « I. B. M. 360 » de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Nous pensons préciser les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, azote, soufre et chlore.

POSITIONS ACTUELLES DES ATOMES :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C (1)	0,243	0,217	0,507
C (2)	0,081	0,213	0,450
C (3)	0,014	0,138	0,416
C (4)	0,111	0,066	0,440
C (5)	0,280	0,071	0,500
C (6)	0,348	0,147	0,526
S (7)	0,564	0,153	0,592
N (8)	0,322	0,293	0,540
C (9)	0,396	0,294	0,632
C (10)	0,356	0,356	0,689
C (11)	0,429	0,353	0,778
C (12)	0,541	0,288	0,811
C (13)	0,579	0,226	0,755
C (14)	0,508	0,230	0,665
C (15)	0,250	0,369	0,499
C (16)	0,302	0,374	0,406
N (17)	0,204	0,443	0,355
C (18)	0,286	0,524	0,389
C (19)	0,172	0,598	0,355
C (20)	0,209	0,434	0,256
C (21)	0,082	0,367	0,215
Cl (22)	0,798	0,437	0,385

Nous pensons également pouvoir localiser les atomes d'hydrogène par un calcul de densité électronique autour de leur position théorique. Nous pourrons ainsi avoir une connaissance plus exacte du caractère électropositif de l'atome d'azote de la chaîne.

(*) Séance du 6 novembre 1967.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des réactions entre solides.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy**, **Anne-Marie Goreaud** et M. **Michel Goreaud**, transmise par M. Paul Pascal.

Les colorations vertes qui apparaissent lorsqu'on mélange intimement du chlorure cuivrique hydraté et de l'hydroxyde ou de l'oxyde cuivrique, révèlent des réactions entre solides que nous nous sommes proposé de formuler.

Nous avons utilisé des substances commerciales pures pour analyses à l'exception de l'hydroxyde qui, préparé par la méthode de Péligot [1], séché à l'air à poids constant, présentait la composition $Cu(OH)_2$, $0{,}14 \pm 0{,}01\ H_2O$.

Les mélanges en toutes proportions, d'halogénure neutre et d'hydroxyde ou d'oxyde, ont été soumis à un pilonnage prolongé dans un mortier, et placés en vase ouvert dans des thermostats. Des broyages rapides ont été réalisés, l'un au bout de 24 h pour briser les prises en masse éventuelles, les autres quotidiennement d'abord, mensuellement ensuite de manière à homogénéiser le milieu réactionnel.

Des examens chimiques et röntgénographiques, ont été effectués périodiquement, suivant des méthodes déjà décrites [2], sur des échantillons lavés ou non à l'alcool absolu qui élimine le chlorure éventuellement en excès.

A 25°, la réaction de l'hydroxyde sur le chlorure dihydraté, généralement décelable au bout de quelques heures, n'est achevée qu'après plusieurs mois; il semble que les produits formés soient mieux cristallisés et, par suite, plus faciles à laver si l'on prolonge la durée de la réaction. Les résultats analytiques dont nous ferons état ont été obtenus après 18 mois.

Les figures 1 et 2 sont relatives aux solides non lavés. Les teneurs en cuivre et en eau, exprimées respectivement en ion-gramme et en mole, sont représentées en fonction du titre en ion chlorure. En liaison avec les observations radiocristallographiques, on peut admettre que les points obtenus, alignés sur deux droites, correspondent aux mélanges, d'une part de chlorure et d'un sel nouveau, de ce dernier et de l'hydroxyde d'autre part. Les coordonnées du point d'intersection des droites donnent la composition du sel nouveau, soit, pour 100 g : $Cu^{++} = 0{,}905 \pm 0{,}005$, $Cl^- = 0{,}520 \pm 0{,}005$, $H_2O = 0{,}770 \pm 0{,}005$. Les rapports correspondants, $Cu/Cl = 1{,}74 \pm 0{,}02$, $H_2O/Cl = 1{,}48 \pm 0{,}02$ ont permis d'établir la formule $2CuCl_2$, $5Cu(OH)_2$, H_2O ou $Cu_7(OH)_{10}Cl_4(H_2O)$ pour laquelle on calcule 1,75 et 1,50.

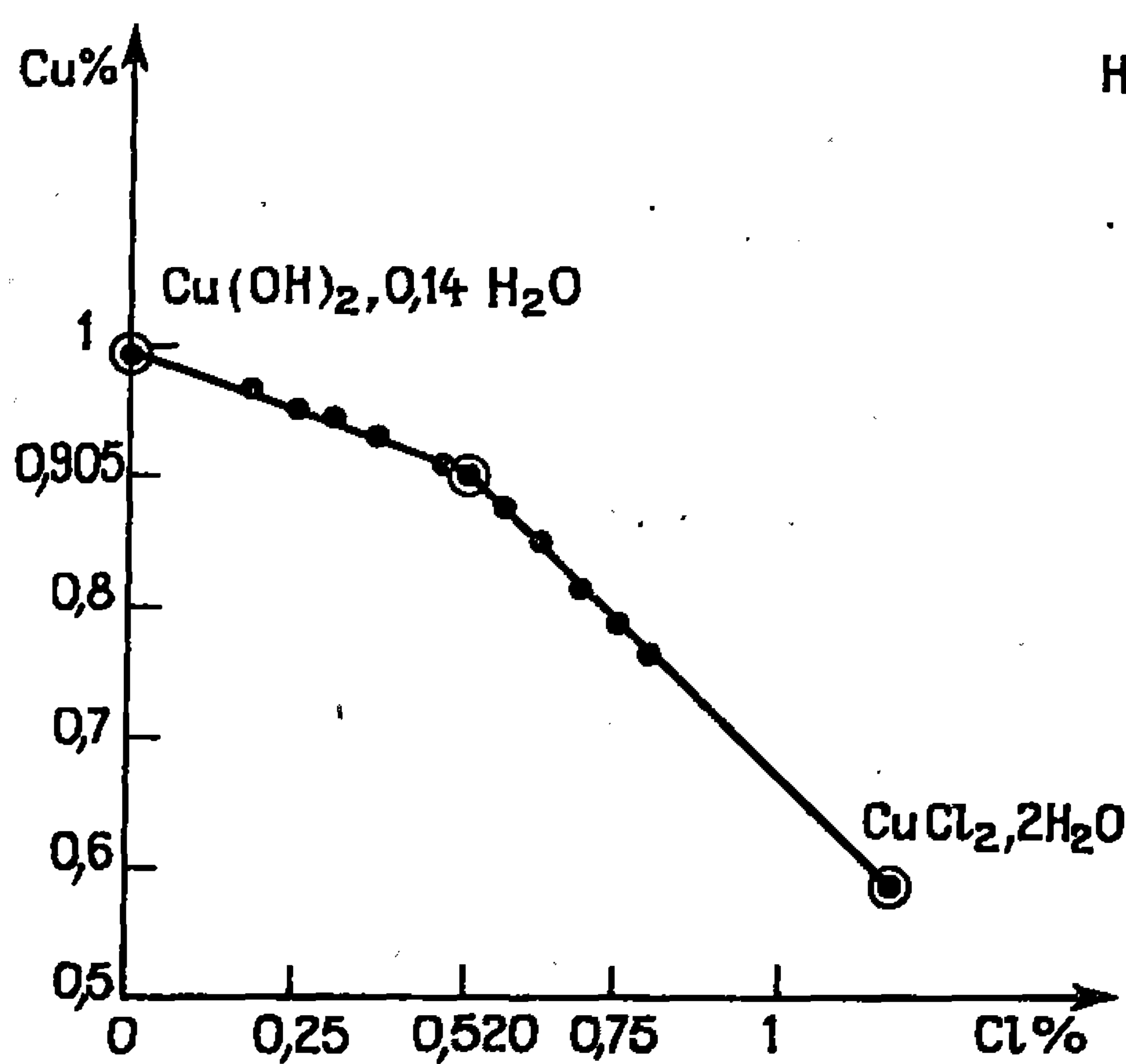


Fig. 1.

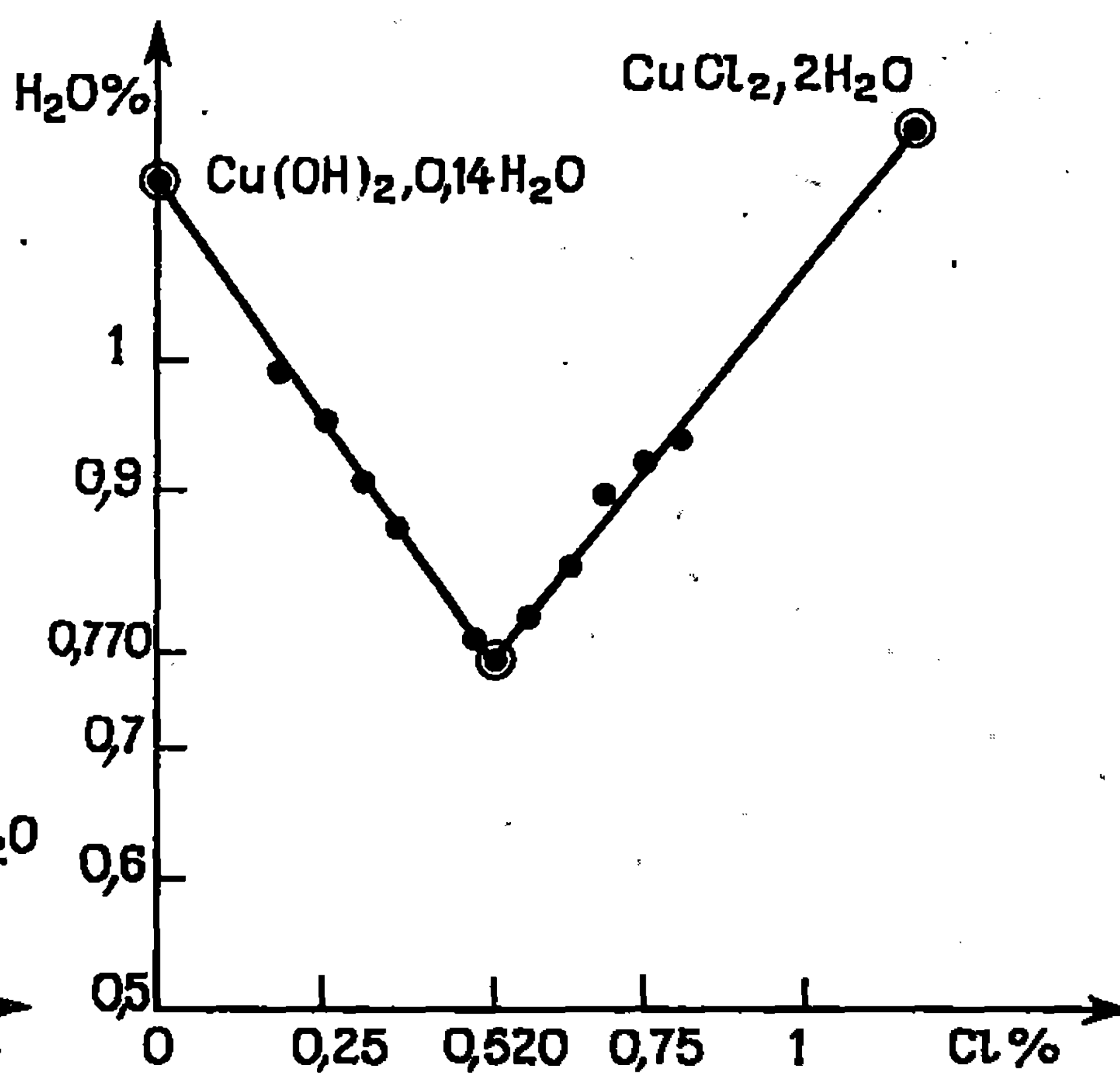


Fig. 2.

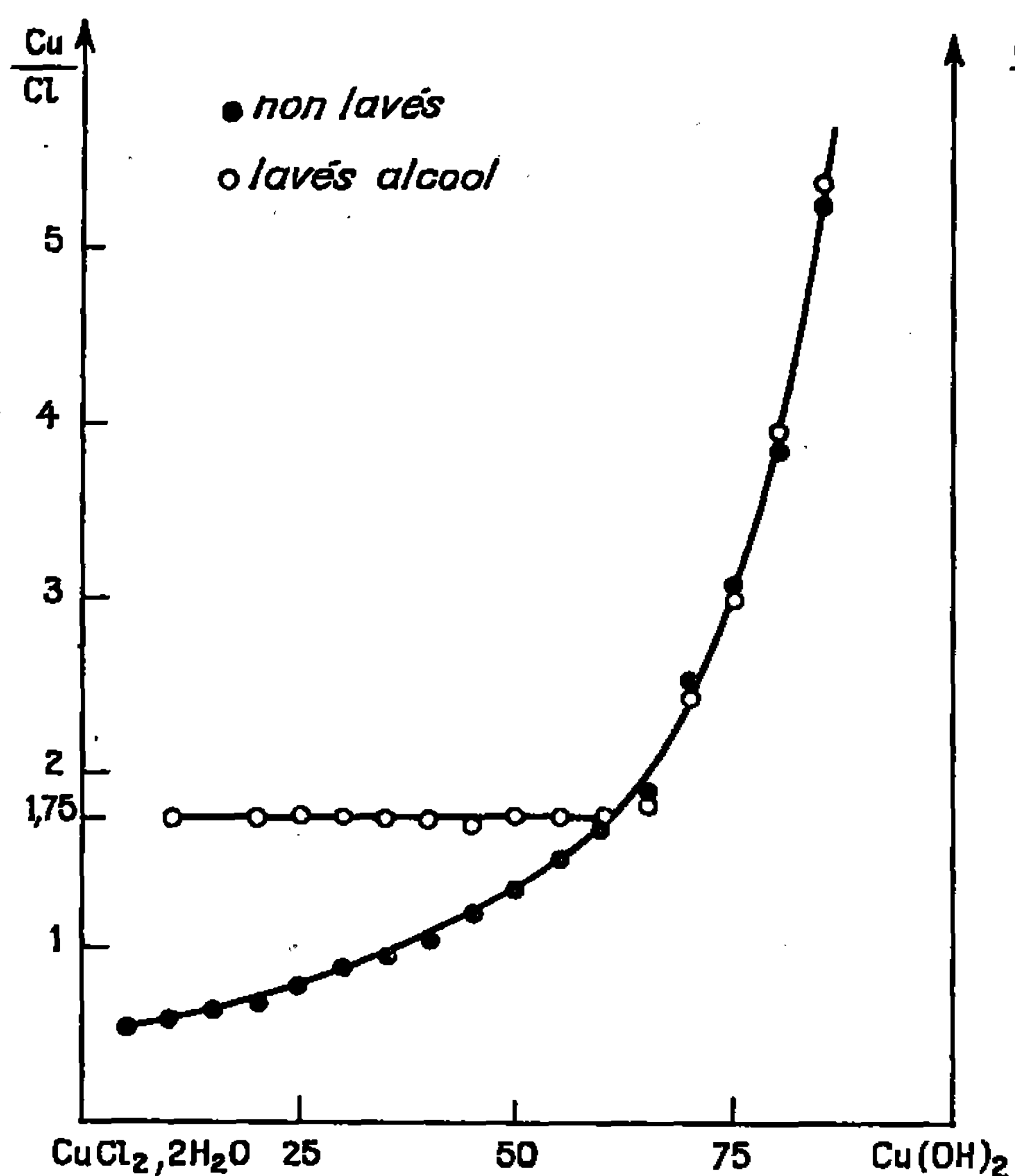


Fig. 3.

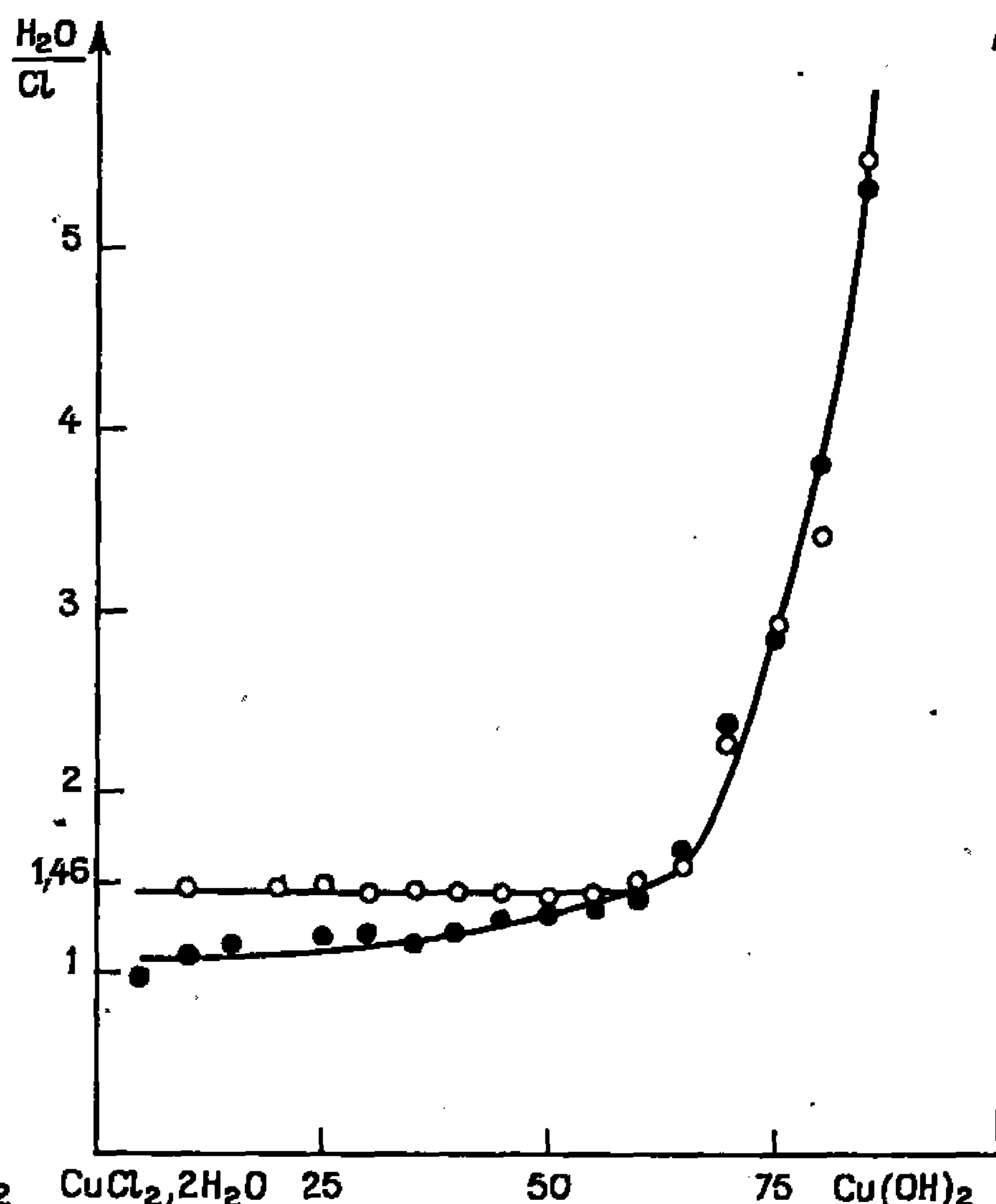
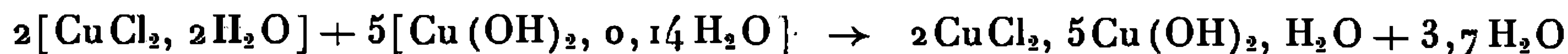


Fig. 4.

Les rapports Cu/Cl et H_2O/Cl sont portés en fonction de la composition des mélanges initiaux de chlorure hydraté et d'hydroxyde sur les figures 3 et 4. Dans les cas des solides lavés à l'alcool, des paliers de composition fixe apparaissent et l'on trouve pour le sel isolé les rapports 1,75 et 1,46 conformes à ceux précédemment trouvés à une légère déshydratation près, due au lavage à l'alcool.

D'après ces figures et les radiogrammes, il apparaît que le chlorure basique se forme à l'état de pureté pour les mélanges initiaux titrant

environ 60 % en poids de $Cu(OH)_2$, ce qui est conforme à la stœchiométrie de la réaction



$$2[CuCl_2, 2H_2O] + 5[Cu(OH)_2, 0,14\,H_2O] \rightarrow 2CuCl_2, 5Cu(OH)_2, H_2O + 3,7\,H_2O$$

pour laquelle le mélange initial constituant le premier membre de l'équation contient 59,4 % d'hydroxyde.

L'analyse radiocristallographique montre l'isotypie du composé $Cu_7(OH)_{10}Cl_4(H_2O)$ et de l'atacamite orthorhombique décrite par Oswald et Feitknecht ([3]). Les paramètres de la maille $a = 6{,}05_5$ Å, $b = 9{,}08_0$ Å, $c = 6{,}89_2$ Å sont très voisins de ceux donnés par Feitknecht pour l'atacamite, soit $a = 6{,}015$ Å, $b = 9{,}120$ Å, $c = 6{,}845$ Å.

La densité mesurée, $3{,}41 \pm 0{,}03$, permet de fixer le contenu de la maille à $Cu_7(OH)_{10}Cl_4(H_2O)$, la densité calculée étant alors 3,394.

Nous indiquons ci-après les valeurs des distances interréticulaires trouvées et calculées et les intensités correspondantes.

	d(Å).				d(Å).				d(Å).		
h, k, l.	calc.	mes.	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l.	calc.	mes.	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l.	calc.	mes.	$\frac{I}{I_0}$.
0 1 1...	5,490	5,49	100	1 3 1...	2,520	2,520	5	0 5 2...	1,607	1,608	5
1 1 0...	5,037	5,04	30	0 3 2...	2,274	2,272	90	1 4 3...	1,560	1,558	5
0 2 0...	4,540	4,54	5	2 1 2...	2,206	2,206	5	3 1 3...	1,495	1,490	5
0 0 2...	3,446	3,440	5	0 4 1...	2,156	2,159	5	0 6 1...	1,478	1,478	5
1 2 1...	3,214	3,211	5	1 3 2...	2,129	2,128	5	2 5 2...	1,420	1,420	5
0 3 0...	3,026	3,023	5	3 1 0...	1,970	1,967	5	1 5 3...	1,386	1,386	10
2 1 0...	2,881	2,898	5	0 4 2...	1,896	1,908	5	4 1 2...	1,370	1,371	10
1 1 2...	2,844	2,842	50	0 3 3...	1,830	1,825	20	3 3 3...	1.356	1,357	5
0 3 1...	2,771	2,773	90	2 4 1...	1,755	1,758	5	4 2 2...	1,325	1,320	5
0 2 2...	2,745	2,745	55	3 1 2...	1,711	1,719	15	0 6 3...	1,270	1,274	5
2 1 1...	2,651	2,647	5	3 3 1...	1,631	1,630	5	3 5 2...	1,256	1,253	5

Si l'on met en œuvre de l'oxyde au lieu d'hydroxyde, la réaction sur le chlorure dihydraté, donnant $2CuCl_2$, $5Cu(OH)_2$, (H_2O), ne peut se produire qu'avec un apport d'eau provenant de l'air ambiant ou d'une réaction simultanée. Effectivement, à 25°, le sel ne se forme qu'en mélange avec d'autres composés. Nous avons pu isoler l'un d'entre eux, qui offre à 50° une brève zone de formation, aussi bien à partir de l'oxyde que de l'hydroxyde, pour les mélanges contenant plus de 80 % de chlorure dihydraté. Les moyennes des résultats analytiques relatifs aux solides lavés, exprimées par les rapports Cu/Cl et H_2O/Cl s'élèvent respectivement à $0{,}775 \pm 0{,}025$ et $0{,}775 \pm 0{,}025$ pour les essais de 18 mois à 50°C.

Ces résultats peuvent se traduire par la formule $2CuCl_2$, $1{,}1 \pm 0{,}1\ Cu(OH)_2$, $2H_2O$, avec une approximation qui pourrait aussi bien conduire à $5CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$, $5H_2O$; $9CuCl_2$, $5Cu(OH)_2$, $9H_2O$ ou $2CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2H_2O$. Le sel est plus précisément caractérisé par un dia-

gramme de rayons X très net d'après lequel nous avons calculé les équidistances réticulaires suivantes :

7,68 (5); 7,02 (15); 6,76 (20); 6,59 (5); 6,35 (5); 5,61 (100); 4,54 (5); 4,39 (5); 4,17 (10); 3,85 (5); 3,71 (5); 3,68 (15); 3,57 (5); 3,512 (25); 3,350 (5); 3,304 (10); 3,223 (5); 3,170 (5); 3,044 (5); 3,031 (5); 2,977 (5); 2,933 (5); 2,903 (30); 2,820 (30); 2,758 (10); 2,724 (40); 2,712 (35); 2,708 (30); 2,700 (25); 2,686 (5); 2,630 (5); 2,605 (30); 2,582 (25); 2,551 (15); 2,456 (5); 2,432 (25); 2,312 (5); 2,260 (10); 2,181 (10); 2,136 (15); 2,123 (20); 2,032 (15); 2,005 (10); 1,956 (5); 1,925 (15); 1,881 (5); 1,870 (5); 1,862 (5); 1,840 (35); 1,825 (5); 1,788 (10); 1,753 (15); 1,689 (5); 1,685 (10); 1,616 (5); 1,610 (5); 1,582 (5); 1,557 (5); 1,457 (10).

Vers 75°, l'hydroxyde et le chlorure se déshydratent. A 100 et 200°, les essais ont été effectués à partir du sel anhydre et de l'oxyde qui se combinent également par voie sèche.

L'étude des systèmes $CuCl_2, 2H_2O - Cu(OH)_2$ et $CuCl_2, 2H_2O - CuO$ a donc permis de mettre en évidence des réactions entre phases solides, dès la température ordinaire. Les résultats dépendent non seulement du degré d'hydratation des réactifs, mais aussi de leurs proportions. Parmi les composés formés nous avons pu isoler les sels $2CuCl_2, 1,1 \pm 0,1\ Cu(OH)_2, 2H_2O$ et $2CuCl_2, 5Cu(OH)_2, H_2O$. Ce dernier fait suite à la série des composés déjà trouvés par voie humide [4].

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) PÉLIGOT, *Comptes rendus*, 53, 1861, p. 209.
(2) L. WALTER-LÉVY et M. GOREAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4531.
(3) H. R. OSWALD et W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 47, nº 1, 1964, p. 272.
(4) L. WALTER-LÉVY et M. GOREAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6602.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conductibilité électronique, conductibilité ionique et diffusion thermique dans* MnO *à haute température* (*de* 900 *à* 1150°C). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bocquet, Masanori Kawahara** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Georges Chaudron.

La conductivité électronique et le coefficient de diffusion du manganèse dans MnO à haute température présentent de larges variations avec la pression d'oxygène d'équilibre. L'étude de ces variations permet une interprétation de la nature des défauts ponctuels dans MnO. L'électrotransport dans MnO fournit une autre approche à l'étude des défauts ponctuels dont les résultats confirment ceux des deux autres techniques.

La conductivité électronique de MnO et le coefficient de diffusion en volume de ^{54}Mn dans MnO ont été mesurés dans des échantillons compacts frittés sous pression et dans des monocristaux préparés par la méthode de Verneuil. Avant les mesures, les échantillons sont amenés à l'équilibre de la pression partielle d'oxygène d'un mélange hydrogène-vapeur d'eau et ils sont placés dans les mêmes conditions pendant les mesures.

Les résultats de diffusion et de conductibilité électronique ont été confrontés à ceux de l'électrotransport dans MnO avec anode soluble en manganèse dans une atmosphère inerte d'argon purifié.

Conductibilité électronique. — Aux pressions d'oxygène élevées du domaine d'existence, MnO est semi-conducteur (p). Aux pressions d'oxygène faibles du domaine d'existence, MnO est semi-conducteur (n) [1]. La pression d'oxygène de la transition p-n (domaine B de la figure 1) varie avec la température. La forme de variation observée est en bon accord avec les résultats de Duquesnoy et Marion [1].

Le changement du type de conductibilité suggère l'existence de MnO sous-stœchiométrique (Mn/O $<$ 1) dans le domaine A et de MnO sur-stœchiométrique (Mn/O $>$ 1) dans le domaine C.

Dans le domaine A (p_{O_2} élevée), $\log \sigma$ varie comme $(1/6) \log p_{O_2}$. Dans le domaine C (p_{O_2} faible), $\log \sigma$ varie comme $-(1/8) \log p_{O_2}$. Les pentes sont en bon accord avec les résultats d'un travail récent [2]. La pente 1/6 du domaine A est conforme à un modèle de lacunes de manganèse compensées par des trous électroniques Mn^{+++} non associés aux lacunes. La conductibilité n du domaine C peut être expliquée par des électrons libres qui compensent électriquement, soit des lacunes d'oxygène, soit des cations de manganèse interstitiels. Pour des raisons qui seront développées ailleurs, nous avons préféré le modèle interstitiel. Le rayon de l'ion Mn^{++} étant de 50 % supérieur au rayon de la position interstitielle tétraédrique, contre 15 % seulement pour le rayon de Mn^{+++}, l'ion interstitiel Mn_i^{+++} est le plus probable. Le calcul thermodynamique des variations de σ (p_{O_2}) dans l'hypothèse de Mn_i^{+++} aux faibles p_{O_2} rend compte de la pente $-1/8$.

Des résultats identiques ayant été obtenus sur monocristaux, le rôle des joints de grain n'apparaît pas notable.

Des mesures sur oxyde très pur (Johnson-Matthey) ont conduit à des courbes analogues avec seulement une légère translation du minimum de σ vers les fortes p_{O_2}. Le rôle des impuretés est le plus notable au minimum de conductivité où les défauts intrinsèques sont en faible concentration. Le déplacement de la transition *p-n* vers les fortes p_{O_2} a pu être amplifié en dopant MnO par l'oxyde Cr_2O_3.

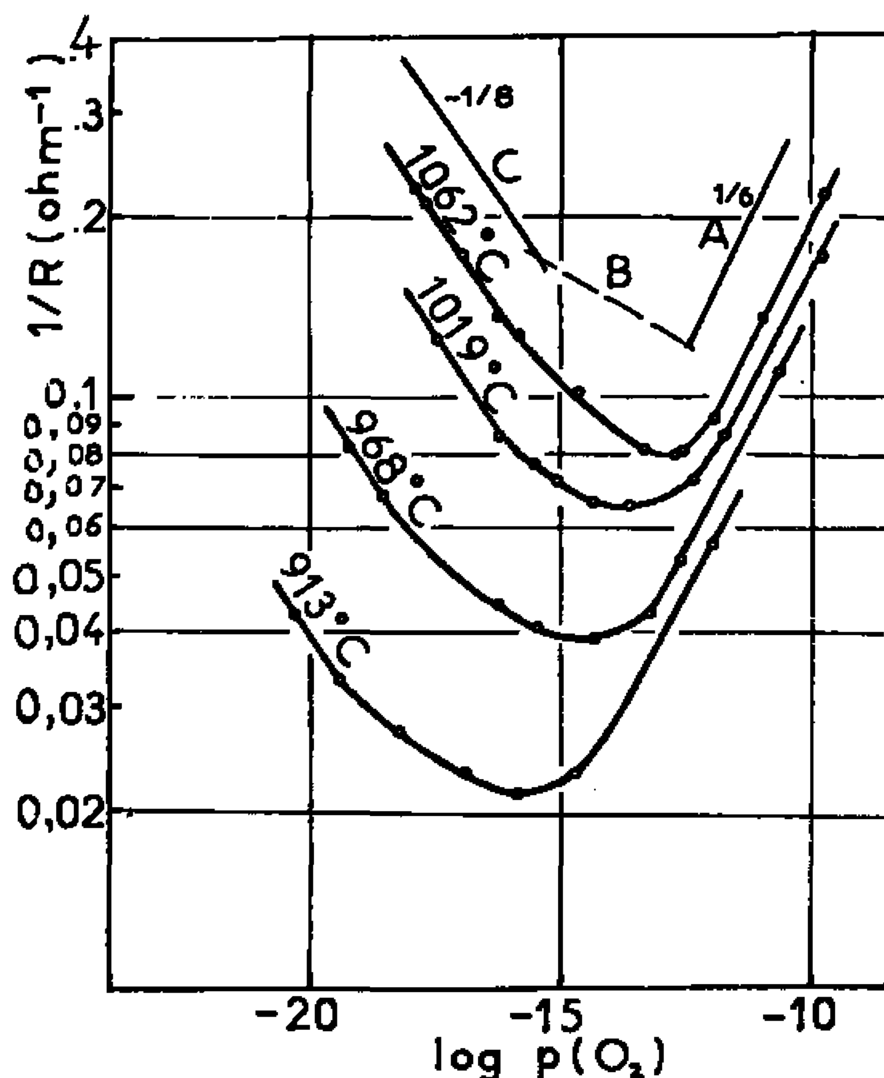


Fig. 1. — Variations de la conductivité isotherme de MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Diffusion thermique. — Nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion de ^{54}Mn dans MnO en nous plaçant dans les conditions d'un dépôt très mince sur un échantillon semi-infini. Le coefficient de diffusion est mesuré par la méthode de Gruzin. Trois domaines de variations correspondant sensiblement aux mêmes p_{O_2} que les domaines de conductivité ont été observés (*fig.* 2). Aux fortes p_{O_2} (domaine A), log D varie comme (1/6) log p_{O_2}, ce qui confirme le mécanisme lacunaire simple. Dans le domaine transitoire B, $\log D = f(p_{O_2})$ présente un changement de pente. Aux faibles p_{O_2} (domaine C), log D décroît à nouveau rapidement avec log p_{O_2}. La décroissance de D dans le domaine C indique que la diffusion interstitielle est négligeable et D reste directement associé à la concentration en lacunes. Avec le modèle Mn_i^{+++} le calcul thermodynamique dans le domaine C donne une variation de la concentration de $\boxed{Mn}$ avec p_{O_2} du même sens que D, tandis que la concentration de Mn_i^{+++} varie en sens inverse de D.

Le léger décalage du domaine B de conductivité par rapport au domaine B de diffusion doit être attribué à une différence des mobilités μ des électrons $\oplus$ et $\ominus$:

$$\sigma = \mu_+ e_+ [Mn^{+++}] + \mu_- e_- [Mn^+] \quad \text{et} \quad D_{Mn} = k\left[\boxed{Mn}\right] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right).$$

Aucune différence n'a été observée dans la diffusion sur monocristaux en accord avec d'autres observations ([3]) sur l'absence de diffusion préférentielle des cations aux joints de grains des oxydes, du moins à ces températures.

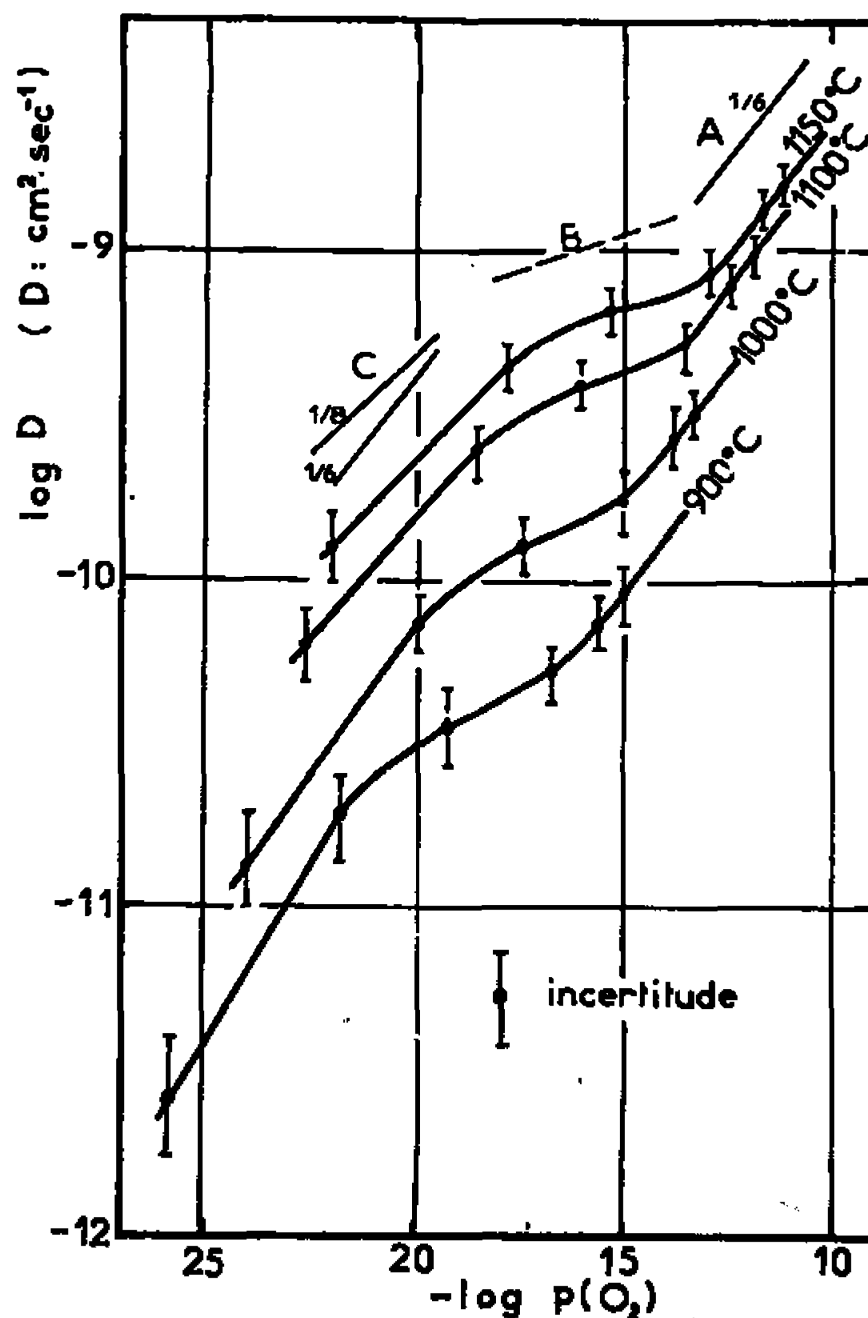


Fig. 2. — Variations du coefficient de diffusion isotherme de ^{54}Mn dans MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

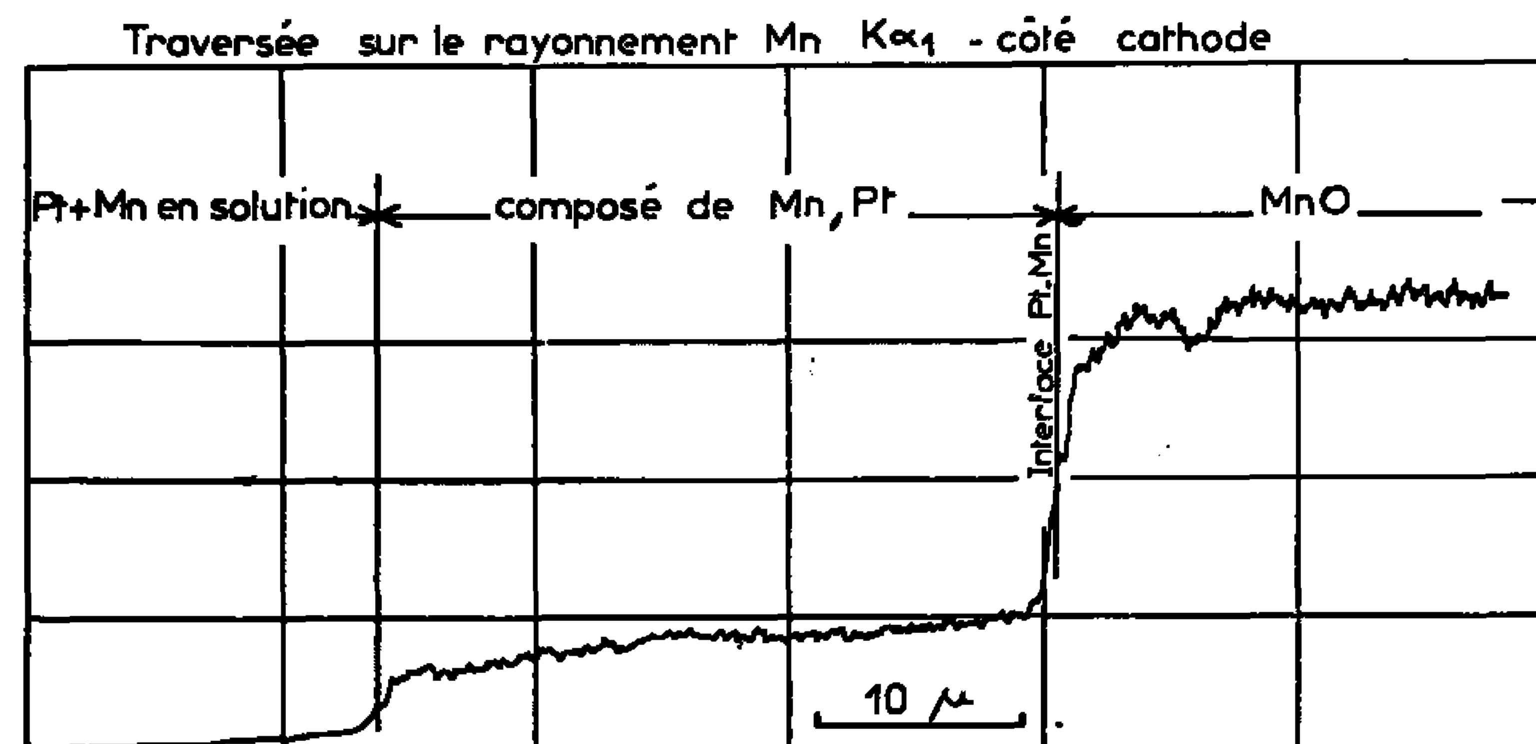


Fig. 3. — Balayage linéaire à la microsonde sur le manganèse déposé par électrotransport à 1010°C et allié au platine.

Électrotransport. — La diffusion ionique dans MnO a déjà été mise en évidence ([4]). Lorsqu'on applique un champ électrique continu à haute température à un échantillon d'oxyde serré entre une anode de manganèse et une cathode de platine, on observe à l'anode une dissolution de manganèse et à la cathode un dépôt de manganèse. Mn déposé diffuse dans le platine en formant un composé intermétallique cubique centré suivi d'une solution de manganèse dans le platine.

La microanalyse à la sonde de Castaing donne le profil de variation de la concentration en manganèse dans la cathode (*fig.* 3). De ce profil on peut déduire la quantité totale de manganèse déposé à la cathode et calculer le courant ionique i dans MnO saturé en manganèse. Le rapport entre i et le courant total I ayant traversé la section de MnO donne le nombre de transport ionique t_i qui est égal à 1.10^{-5} à 1010°C. De la valeur de t_i et de σ, on déduit la conductivité ionique $t_i\sigma$ et par application de la relation d'Einstein le coefficient de diffusion ionique. Celui-ci est de $2,6.10^{-11}$ cm²/s à 1010°C. En comparant à la valeur d'autodiffusion $D_{Mn} = 2.10^{-11}$ cm²/s^{-1} à 1010°C dans MnO saturé en manganèse, on voit que la diffusion ionique est essentiellement cationique. Ceci semble confirmer que la sur-stœchiométrie en manganèse n'est pas due à des lacunes d'oxygène qui entraînerait une diffusion anionique notable.

L'influence des concentrations en défauts ponctuels sur les propriétés électriques et la diffusion dans MnO a pu être mise en évidence. La comparaison des résultats des trois techniques de conductibilité, de diffusion et d'électrotransport nous a permis de construire un modèle de défauts ponctuels dans MnO, modèle qui sera plus développé dans une autre publication.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) F. MARION et A. DUQUESNOY, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 3, 1965, p. 201.
(2) A. Z. HED et D. S. TANNHAUSER, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 314.
(3) I. ZAPLATYNSKY, *J. Appl. Phys.*, 1964, p. 1358.
(4) J.-P. BOCQUET et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 914.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines,*
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude préliminaire de la structure des ions* $MoO_2S_2^{2-}$ *et* $WO_2S_2^{2-}$ *par spectroscopie Raman.* Note (*) de MM. **Maurice J. F. Leroy** et **Gérard Kaufmann**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont enregistré les spectres Raman des composés $(NH_4)_2MeO_2S_2$ (Me = Mo et W) en utilisant comme source excitatrice un laser hélium-néon. Une indexation des principales raies a été avancée dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v}.

Introduction. — Récemment nous avons consacré une série d'articles à l'étude des spectres de vibrations des ions MeS_4^{2-} et $MeOS_3^{2-}$ [(1), (2)] (Me = molybdène et tungstène) et de la perturbation de la structure du tétraèdre MeS_4^{2-} lorsqu'un atome de soufre se trouve remplacé par un atome d'oxygène. Dans le but de compléter l'étude de la filiation des ions :



$$MeS_4^{2-} \rightarrow MeO_2S_2^{2-} \rightarrow MeO_4^{2-}$$

nous sommes amenés à établir la structure électronique des ions $MeO_2S_2^{2-}$. Pour une telle étude il est nécessaire de préciser la symétrie de ces deux ions en confrontant les spectres prévus par la théorie des groupes aux spectres infrarouges et Raman expérimentaux. Or si la littérature signale déjà des spectres infrarouges (3) pour $MoO_2S_2^{2-}$ et $WO_2S_2^{2-}$, les spectres Raman de ces composés par contre n'ont pas pu être enregistrés par suite sans doute de leur forte coloration.

Dans le présent travail nous présentons les spectres Raman pour ces deux ions réalisés grâce à l'utilisation d'une source cohérente constituée par un laser hélium-néon.

Partie expérimentale. — $(NH_4)_2MoO_2S_2$ et $(NH_4)_2WO_2S_2$ ont été préparés par la méthode de Corleis (4) : dissolution des oxydes MoO_3 et WO_3 dans l'ammoniaque concentré et saturation des solutions obtenues par l'acide sulfhydrique. Après refroidissement on obtient des cristaux oranges de $(NH_4)_2MoO_2S_2$ et jaunes de $(NH_4)_2WO_2S_2$.

Les spectres Raman des cristaux ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre « Coderg ». La raie excitatrice (6 328 Å) est fournie par un laser hélium-néon de 100 mW de puissance (*fig.* 1 et 2).

Discussion. — Si l'on admet que les ions $MeO_2S_2^{2-}$ appartiennent au groupe ponctuel C_{2v} les neuf vibrations fondamentales qui caractérisent l'état vibratoire de ces ions vont se répartir suivant les diverses représentations irréductibles du groupe C_{2v} de la façon suivante :

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2.$$

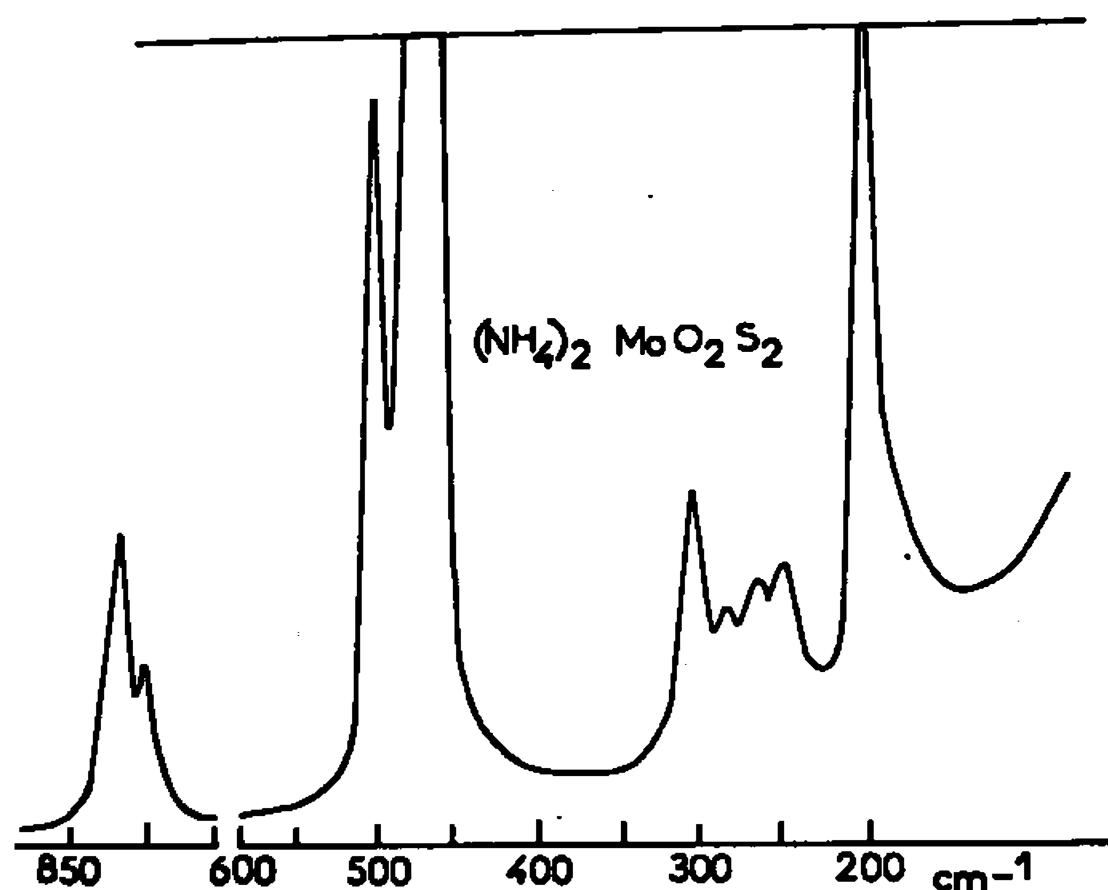


Fig. 1.

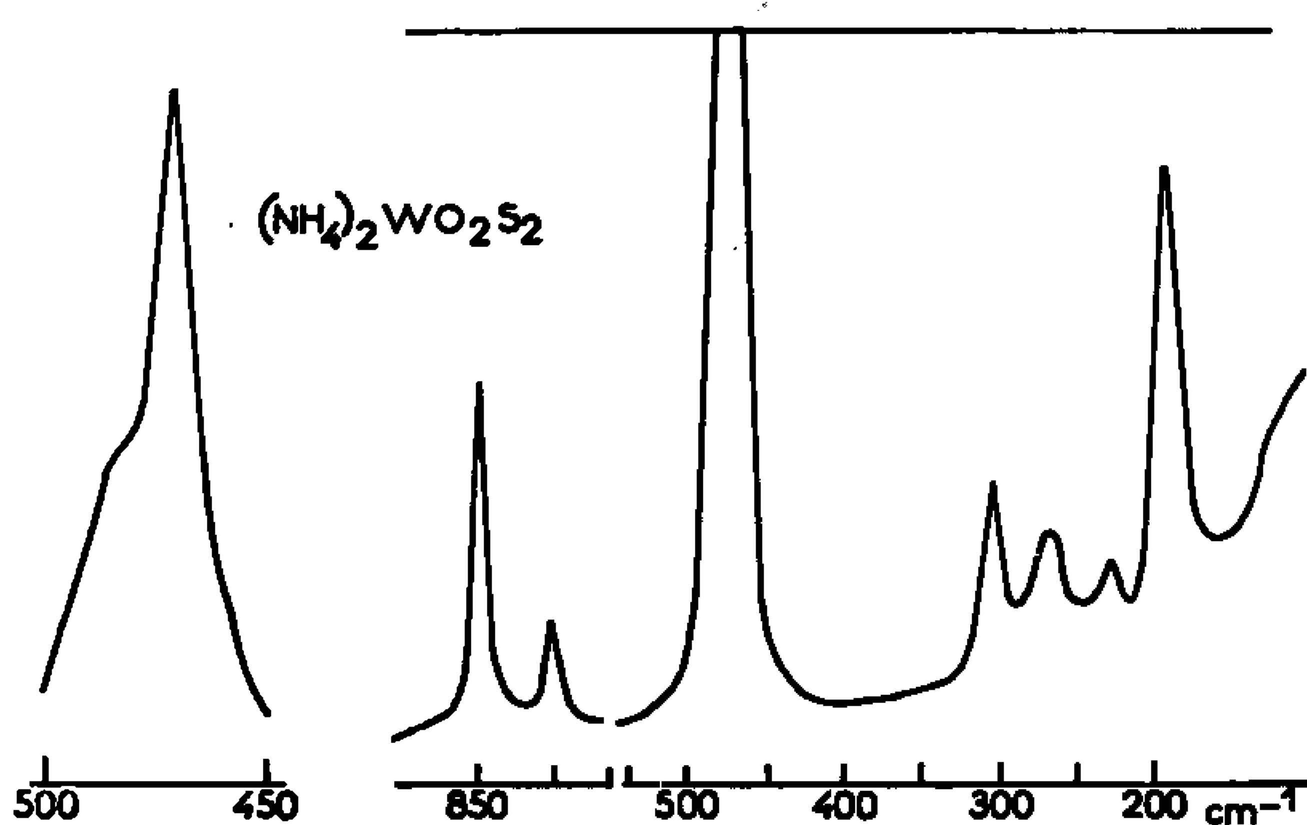


Fig. 2.

Toutes ces vibrations sont actives en Raman et en infrarouge sauf la vibration du type A_2 qui n'est visible qu'en Raman. Effectivement les spectres de $MoO_2S_2^{2-}$ et $WO_2S_2^{2-}$ présentent respectivement 9 et 8 raies et sont donc susceptibles de recevoir une interprétation dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v}.

Nous avons résumé l'indexation des différentes raies observées dans le tableau suivant :

$MoO_2S_2^{2-}$.		$WO_2S_2^{2-}$.		
ν(cm⁻¹) Raman.	Intensité.	ν(cm⁻¹) Raman.	Intensité.	Indexation.
835	F	852	F	ν_s(Me—O) (A_1)
802	m	805	m	ν_a(Me—O) (B_1)
501	tF	466	tF	ν_a(Me—S) (B_2)
467	tF	477	tF	ν_s(Me—S) (A_1)
310	F	306	m	δ(O—Me—O) (A_1)
285	m	–	–	Torsion (O—Mo—S) (A_2)
260	m	270	m	δ(O—Me—S) (B_1) (B_2)
247	m	230	m	δ(O—Me—S) (B_1) (B_2)
195	tF	194	F	δ (S—Me—S) (A_1)

Abréviations : m, moyenne; F, forte; ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation d'angle; *s*, symétrique; a, asymétrique.

Il est à remarquer que si l'attribution des raies correspondant aux vibrations de valence des liaisons Me—O et Me—S est sans ambiguïté, il n'en est pas de même pour les raies correspondant aux vibrations de déformation d'angle O—Me—S. En effet, la théorie des groupes prévoit pour chaque ion une vibration O—Me—S du type B_1 et une vibration O—Me—S du type B_2. Malheureusement les données expérimentales ne permettent pas de les distinguer l'une de l'autre. Seule une interprétation théorique plus approfondie des spectres permettra de lever cette indétermination et d'attribuer correctement ces raies ([2]).

Conclusion. — L'utilisation en spectroscopie Raman d'un laser hélium-néon nous a permis d'enregistrer les spectres de $(NH_4)_2MeO_2S_2$ et de montrer que ces spectres peuvent s'interpréter en admettant que les édifices ioniques $MeO_2S_2^{2-}$ appartiennent au groupe ponctuel C_{2v}.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) M. J. F. Leroy et G. Kaufmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1966, p. 3090.
([2]) M. J. F. Leroy et G. Kaufmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).
([3]) A. Muller et G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 348, 1966, p. 71.
([4]) E. Corleis, *Liebigs Ann. Chem.*, 232, 1886, p. 244.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Analogie structurale des combinaisons sulfurées contenant du bore ou du silicium et du cuivre ou de l'argent.* Note (*) de M. **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

$Cu_{10}B_2S_8$ mis en évidence par une technique appropriée dans le système Cu_2S-B_2S_3, cubique à faces centrées (a = 9,64 Å), est homologue de Cu_8SiS_6, cubique simple (a = 9,81 Å). Les mailles fondamentales, contenant respectivement trois et quatre molécules sont caractérisées par une surstructure traduisant le désordre des cations. L'analogie peut être extrapolée à Ag_8SiS_6 et $Ag_{10}B_2S_8$, cubique à faces centrées (a = 10,56 Å).

Le bore et le silicium présentent, dans leurs composés, de nombreuses analogies. Les halogénures, les oxydes et les sels oxygénés ont souvent des propriétés physiques et chimiques voisines. Les caractéristiques des systèmes Cu_2S-SiS_2 et Ag_2S-SiS_2 ayant déjà fait l'objet de publications antérieures [(1), (2)], la présente Note décrit les systèmes Cu_2S-B_2S_3 et Ag_2S-B_2S_3 et les analogies qu'ils présentent avec les précédents.

En raison de la forte tension de vapeur du sulfure de bore à haute température, l'étude est menée en tube de silice scellé sous vide. Le mélange réactionnel est isolé des parois par une gaine de graphite munie d'un bouchon, également en graphite, légèrement conique, et qui tient lieu de rodage. De plus, pour diminuer la pression partielle de B_2S_3 à l'extérieur de l'enceinte protectrice, nous introduisons dans le tube de silice environ 1 g de soufre.

Moyennant ces précautions, les essais effectués à 600° se sont révélés satisfaisants : au terme de deux jours de chauffage, B_2S_3 n'a que très légèrement diffusé à l'extérieur de la cartouche de protection. Pour la commodité des expériences, le sulfure de bore, extrêmement hydrolysable, est avantageusement remplacé par le mélange (2 B + 3 S). Cette technique, appliquée au système Cu_2S-B_2S_3, a permis d'isoler, après deux jours de chauffage à 600°C, un composé intermédiaire. L'analyse chimique (S/Cu/B = 1/1,255/0,240) indique la formule 5 Cu_2S, B_2S_3 ou $Cu_{10}B_2S_8$.

Cette phase est peu stable : la température de 600° peut être retenue comme température maximale de stabilité, dans les conditions expérimentales de la préparation. Il est probable que la facilité de décomposition de $Cu_{10}B_2S_8$ en ses sulfures constituants est due à la tension de sublimation importante de B_2S_3 à haute température.

L'eau et l'acide chlorhydrique dilué froid sont sans action. HCl concentré détruit lentement, à froid, le sulfure de bore de la combinaison. L'oxygène transforme, simultanément, les sulfures de cuivre et de bore en oxyde et sulfate de cuivre, et en oxyde borique. Il y a là une première analogie avec les combinaisons du silicium (1).

L'étude cristallographique d'un monocristal de $Cu_{10}B_2S_8$ permet de caractériser une maille cubique, de paramètre a = 9,64 Å. La condition

d'existence des réflexions de la zone *h k l* (*h*, *k* et *l* de même parité) indique un réseau à faces centrées et laisse le choix entre cinq groupes de symétrie possibles : F 23, F *m* 3, F 432, F $\bar{4}$3 *m*, F *m* 3 *m*.

Le diagramme de cristal tournant, effectué autour d'un axe quaternaire présente un aspect caractéristique : les strates fondamentales, de paramètre réciproque $a^* = 0{,}1598$ sont séparées par des strates de faible intensité, de période réciproque $a^*/3$. Il s'agit là d'une surstructure.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de Cu_8SiS_6.

d(Å).	I.	h, k, l.
5,675	mF	1 1 1
4,923	tf	2 0 0
4,370	tf	2 1 0
3,476	tf	2 2 0
3,275	mF	3 0 0
3,097	mf	3 1 0
2,956	mF	3 1 1
2,837	TF	2 2 2
2,833	F	S
2,720	mf	3 2 0
2,619	mF	3 2 1
2,377	f	4 1 0
2,313	mf	4 1 1
2,265	mf	S
2,252	F	3 3 1
2,212	f	S
2,189	mf	4 2 0
2,139	f	4 2 1
2,092	mf	3 3 2
2,079	mf	S
2,004	mF	4 2 2
1,992	mf	S
1,963	mf	4 3 0
1,923	mF	4 3 1
1,886	F	3 3 3
1,822	tf	5 2 0
1,789	tf	5 2 1
1,745	mf	S
1,735	F	4 4 0

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de $Cu_{10}B_2S_8$.

d (Å).	I.	h, k, l.
5,600	F	1 1 1
4,840	mF	2 0 0
3,431	mF	2 2 0
2,912	F	3 1 1
2,785	TF	2 2 2
2,673	f	S
2,581	f	S
2,502	f	S
2,468	f	S
2,422	f	S
2,407	mf	4 0 0
2,323	f	S
2,208	mf	3 3 1
2,148	F	4 2 0
2,096	f	S
2,023	f	S
1,963	mf	4 2 2
1,850	TF	3 3 3
1,790	f	S
1,697	TF	4 4 0

TABLEAU III.

Diagramme de poudre de $Ag_{10}B_2S_8$.

d(Å).	I.	h, k, l.
6,118	TF	1 1 1
3,742	F	2 2 0
3,055	mF	2 2 2
2,643	F	4 0 0
2,424	f	3 3 1
2,032	F	3 3 3
1,865	mF	4 4 0

Enfin la densité macroscopique de $Cu_{10}B_2S_8$ ($d = 5{,}13$) permet d'envisager trois molécules par maille. Les caractéristiques cristallographiques de cette combinaison offrent beaucoup de ressemblances avec celles de la phase Cu_8SiS_6. Pour celle-ci, en effet, l'étude d'un monocristal révèle que la maille est cubique, de paramètre $a = 9{,}81$ Å. Les groupes de symétrie possibles sont P 23, P *m* 3, P 432, P $\bar{4}$3 *m* et P *m* 3 *m*. La maille contenant quatre molécules de Cu_8SiS_0, est également caractérisée par

une surstructure. La comparaison des diagrammes de poudre de Cu_8SiS_6 (tableau I) et de $Cu_{10}B_2S_8$ (tableau II) permet d'apprécier les analogies cristallographiques, compte tenu du fait que les mailles sont respectivement simple et à faces centrées. La lettre S désigne les raies de surstructure.

Chacune de ces mailles contient 24 atomes de soufre et 36 atomes métalliques. Il est donc possible que chaque combinaison soit représentée par une formule multiple de M_3S_2, où M désigne indifféremment le bore et le cuivre d'une part, le silicium et le cuivre d'autre part. L'existence, dans chaque cas d'une surstructure peut traduire l'établissement, à une échelle différente de la maille, d'un ordre relatif parmi les cations désordonnés de la structure cubique.

Dans le système Ag_2S-B_2S_3, notre technique permet de caractériser un composé intermédiaire de formule $Ag_{10}B_2S_8$, cubique à faces centrées, de paramètre $a = 10{,}56$ Å. Il est caractérisé par son diagramme de poudre (tableau III).

Les groupes de symétrie possibles sont $F\,d\,3$ et $F\,d\,3\,m$. Les caractéristiques cristallographiques des phases du système Ag_2S-SiS_2, précédemment décrites ([1]) n'ayant pu être déterminées, faute de monocristaux, il n'est pas possible de conclure fermement à l'analogie des composés Ag_8SiS_6 et $Ag_{10}B_2S_8$. On peut néanmoins observer que les raies les plus intenses des deux spectres correspondent sensiblement à des plans de même distance réticulaire. Il est donc vraisemblable qu'il s'agit encore de composés homologues.

Ainsi, les possibilités de remplacement du cuivre ou de l'argent par le bore ou le silicium mettent en lumière le caractère métallique de ces derniers éléments : il n'est donc pas possible à propos de leurs combinaicons, de parler de thiosels. De plus, l'analogie, déjà marquée, du bore et du silicium se trouve confirmée par l'existence de composés sulfurés homologues.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

([1]) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1286.
([2]) D. Thomas et G. Tridot *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1385.

(*Faculté des Sciences, Service de Chimie minérale appliquée,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature du siliciure* USi_2 *hexagonal et l'existence d'un composé ternaire nouveau* $U_6Si_{11}O$. Note (*) de MM. **Pierre-L. Blum, Jean Laugier, Jean-Pierre Morlevat** et **Henri Vaugoyeau**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs montrent que le siliciure appelé jusqu'ici USi_2 hexagonal est, en réalité, un composé ternaire de formule $U_6Si_{11}O$, dont les mécanismes de formation par oxydation ménagée de U_3Si_5 et de décomposition sous vide, ont pu être éclaircis. Ils ont pu établir également l'existence d'une solution solide de substitution de l'oxygène dans U_3Si_5, dont la composition à saturation correspond à $U_3Si_{4,7}O_{0,3}$.

Dans la région située autour du rapport U/Si = 1/2, le diagramme de phases uranium-silicium comprend deux composés : $USi_{1,88}$ quadratique et U_3Si_5 hexagonal du type AlB_2. Récemment, Brown et Norreys [1] ont signalé l'existence d'un troisième composé binaire, dénommé USi_2, cristallisant, assez paradoxalement, dans le même système que U_3Si_5, avec des paramètres très voisins.

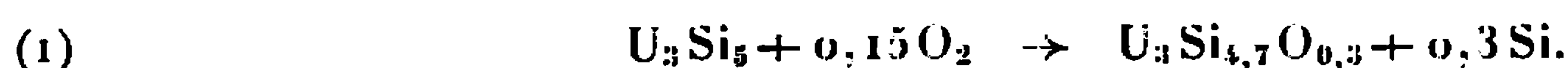
Nos doutes, quant à la véritable nature de ce composé, ont été confirmés par le fait que toutes nos tentatives pour préparer cette phase à partir des éléments purs, se sont avérées infructueuses. Par contre, si l'on traite dans l'air ou dans un mélange d'argon et d'oxygène des poudres de U_3Si_5, entre 150 et 300°C, on observe une succession de phénomènes remarquables : Tout d'abord, les paramètres cristallins de U_3Si_5 subissent une évolution très rapide, *a* passant de 3,844 à 3,924 Å et *c* de 4,076 à 3,979 Å. Ensuite, on note l'apparition de la phase « USi_2 » hexagonale, dont les paramètres de réseau coïncident avec ceux mesurés par Brown et Norreys, accompagnée de quantités assez faibles de UO_2 et de USi_3.

On peut donc conclure que l'oxydation ménagée de U_3Si_5 aboutit à la formation simultanée d'une solution solide d'oxygène dans U_3Si_5 et d'un composé ternaire, les vitesses de diffusion, faibles à ces températures réduites, ne permettant pas d'atteindre l'équilibre.

Le caractère de composé défini de la phase ternaire est mis clairement en évidence par la constance rigoureuse des paramètres cristallins; en outre, son comportement chimique se différencie très nettement de celui de la solution solide basée sur U_3Si_5. On peut mettre cette circonstance à profit pour isoler le composé ternaire qui, à l'inverse de la solution solide, est insensible à l'action de l'acide chlorhydrique.

Par suite de la présence permanente de UO_2 et de USi_3, la composition de ces phases ne peut être déterminée par analyse chimique. Bien que les teneurs en oxygène contenu dans ces composés soient à la limite de ses possibilités de détermination quantitative [2], la microsonde électronique a permis de résoudre ce délicat problème de manière satisfaisante et d'attri-

buer respectivement les formules $U_3Si_{4,7}O_{0,3}$ à la solution solide saturée et $U_6Si_{11}O$ au composé ternaire. On peut en déduire que la dissolution de l'oxygène dans U_3Si_5 s'opère par un processus de substitution d'atomes de silicium selon la réaction



$$(1) \qquad U_3Si_5 + 0{,}15\,O_2 \rightarrow U_3Si_{4,7}O_{0,3} + 0{,}3\,Si.$$

Cette solution solide réagit à son tour avec l'oxygène pour former le composé $U_6Si_{11}O$:



$$(2) \qquad 2{,}34\,U_3Si_{4,7}O_{0,3} + 0{,}15\,O_2 \rightarrow U_6Si_{11}O + U.$$

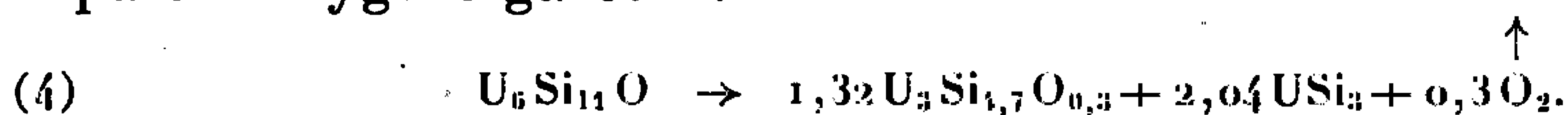
L'uranium libéré au cours de cette réaction se combine à son tour, soit avec de l'oxygène en excès, soit avec le silicium provenant de la réaction (1), ce qui explique l'apparition déjà mentionnée des phases UO_2 et USi_3. En définitive, dans les conditions théoriques de l'équilibre, l'oxydation totale correspondrait à la réaction



$$(3) \qquad 2{,}34\,U_3Si_5 + 1{,}27\,O_2 \rightarrow U_6Si_{11}O + 0{,}23\,USi_3 + 0{,}77\,UO_2.$$

En réalité, ainsi qu'on l'a déjà noté, cette réaction est incomplète aux températures réduites où l'on opère, de sorte qu'on observe toujours la présence d'une certaine proportion de solution solide n'ayant pas réagi. Toutes les techniques d'investigation mises en œuvre ont permis de vérifier le bien-fondé du mécanisme réactionnel proposé.

Au-dessus de 400°C sous vide, le composé $U_6Si_{11}O$ subit une décomposition suivant une réaction progressive en fonction de la température avec départ d'oxygène gazeux :



$$(4) \qquad U_6Si_{11}O \rightarrow 1{,}32\,U_3Si_{4,7}O_{0,3} + 2{,}04\,USi_3 + 0{,}3\,O_2\uparrow.$$

La formule du composé $U_6Si_{11}O$ suggère que sa structure cristalline dérive de celle du siliciure U_3Si_5. Des mesures précises de densité ont, en effet, montré que le structure de ce dernier est du type lacunaire en atomes de silicium. La structure de $U_6Si_{11}O$ peut donc se déduire de la précédente par comblement des lacunes par des atomes d'oxygène et de silicium et mise en ordre de ces sites. Une telle surstructure implique que la maille élémentaire soit une maille sextuple de celle constituée par les atomes d'uranium. En adoptant comme paramètres $a' = a\sqrt{3}$ et $c' = 2\,c$, la structure devient trigonale et peut être décrite dans le groupe de symétrie P 3 à l'aide des positions atomiques suivantes :

$2\,U$ en $3\,d$: $\frac{1}{3}, 0, \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$; $0, \frac{1}{3}, \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$; $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$.

$2\,Si$ en $3\,d$: $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \left(0, \frac{1}{2}\right)$; $\frac{2}{3}, 0, \left(0, \frac{1}{2}\right)$; $0, \frac{2}{3}, \left(0, \frac{1}{2}\right)$.

$2\,Si$ en $1\,c$: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \left(0, \frac{1}{2}\right)$. $2\,Si$ en $1\,b$: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \left(0, \frac{1}{2}\right)$.

$1\,Si$ en $1\,a$: $0, 0, \frac{1}{2}$. $1\,O$ en $1\,a$: $0, 0, 0$.

Cette représentation n'est pas la seule possible, mais elle correspond à la répartition la plus homogène des atomes d'oxygène dans les plans de silicium. En ce qui concerne la nature des liaisons et les valeurs des distances interatomiques, ce composé, d'un type entièrement nouveau, ne peut être comparé à aucun autre actuellement connu.

En raison de la faible teneur en oxygène et de la présence d'atomes très lourds, ni la diffraction des rayons X, ni celle des neutrons n'ont permis de mettre en évidence la présence de réflexions supplémentaires dues à l'existence d'une surstructure.

Il faut noter enfin, que la diminution du rapport c/a qui accompagne la fixation d'oxygène, concorde avec les observations de Raman [3] qui, après examen de tous les composés du type AlB_2, établit une corrélation entre le rapport c/a et la concentration en électrons de valence.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

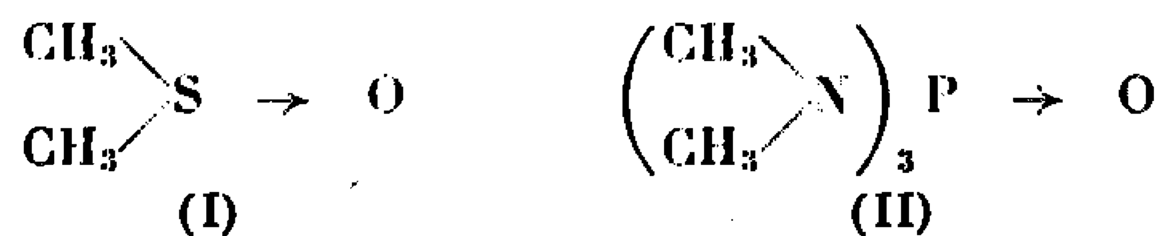
(1) A. Brown et J. J. Norreys, *Nature*, 191, 1961, p. 61.
(2) L. Mény, Note technique C. E. A., DM/T 498 N, 1967.
(3) A. Raman, *Z. Met.*, 58, n° 3, 1967, p. 179.

(*Section de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le faible caractère électrophile des solvants aprotoniques dipolaires.* Note (*) de M. **Claude Agami**, présentée par M. Georges Champetier.

Les déplacements de la fréquence d'absorption infrarouge de l'acétone et de la périnaphténone dans différents solvants aprotoniques polaires sont étudiés. Ils rendent compte du faible caractère électrophile de ces solvants.

Les solvants aprotoniques polaires peuvent être divisés en deux groupes : d'une part, ceux dans lesquels les charges positives et négatives se présentent sous la forme d'un dipôle, tels le diméthylsulfoxyde (DMSO) (I) ou l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) (II) :



qu'on qualifie de « solvants aprotoniques dipolaires » ([1]) et, d'autre part, ceux où la charge positive est répartie entre plusieurs atomes, et de ce fait peu apparente, par exemple : la N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TMED) (III) ou le diméthoxy-1.2 éthane (IV) :



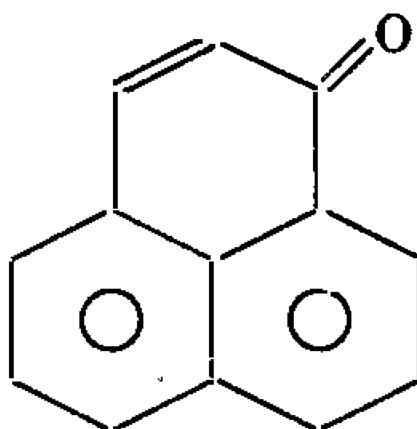
Il est admis que le principal effet de ces solvants est de solvater spécifiquement les cations, ce qui se traduit, en corollaire, par une très grande réactivité des anions qui les accompagnent [([1]), ([2]), ([3])].

Il nous semble cependant qu'un grand nombre de résultats contredisent l'hypothèse selon laquelle la réactivité des anions dans ces milieux croîtrait proportionnellement à la plus grande solvatation des cations. Ainsi, nous avons tenté de définir le pouvoir solvatant, dans cette série, par l'aptitude à favoriser la formation d'un anion à partir d'une molécule non ionisée ([3]). Or il est des solvants, auxquels nous attribuons un très grand pouvoir solvatant, dans lesquels la réactivité des anions est moins élevée que dans d'autres de pouvoir solvatant sinon inférieur du moins égal. Il nous semble donc qu'il faille tenir compte également d'une possibilité éventuelle de solvatation des anions par ces mêmes solvants [([1]), ([4]), ([5])]. En effet, les solvants aprotoniques *dipolaires* sont des agents essentiellement nucléophiles mais on ne peut exclure une participation de leur pôle électrophile à la solvatation des anions formés; cela se traduirait, quant aux mécanismes — encore peu connus — de la solvatation, par deux phénomènes : d'une part, le solvant de fort « pouvoir solvatant » dissocie l'anion du cation

et, d'autre part, solvate très faiblement, s'il possède un centre électrophile, l'anion formé; et le second effet affaiblirait quelque peu le premier.

Afin d'évaluer qualitativement le pouvoir solvatant d'anions (ou électrophilie) des solvants dipolaires, ce qui les distinguerait fondamentalement des autres, nous avons utilisé le déplacement, sous l'influence d'acides, de la bande d'absorption infrarouge due à la vibration de valence de liaison carbonyle des cétones [(6), (7)]. En effet, l'établissement d'une liaison entre l'oxygène carbonylique et l'hydrogène d'un acide protonique (8), l'atome accepteur d'électrons d'un acide de Lewis (9) ou un solvant possédant un hydrogène acide (10) se traduit par un abaissement de la fréquence de cette absorption. Il en serait de même d'un complexe quadripolaire qui impliquerait, lui aussi, une participation électrophile du solvant (14).

Dans cette étude préliminaire, nous avons examiné le comportement de deux cétones dans ces conditions : l'acétone et la périnaphténone



qui possède une basicité particulièrement élevée (11). Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer 225 » avec une précision de $\pm$ 0,5 cm^{-1}. Les solutions contiennent une molécule de cétone pour 20 de solvant, sauf celles de périnaphténone dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane qui sont plus diluées, à cause de la faible solubilité de cette cétone dans ces deux solvants. Les résultats sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Absorption infrarouge de la liaison carbonyle (en cm^{-1}).

Solvant.	Acétone.	Périnaphténone.
Cyclohexane	1720	1652
CCl_4	1719	1650
Monoglyme	1717	1648
TMED	1718	1649
DMSO	1715	1645
HMPT	1710	1641

Le diméthylformamide, solvant dipolaire, a une absorption propre dans cette région du spectre et n'a donc pu être utilisé.

Le monoglyme et la TMED, solvants non dipolaires, présentent, aux erreurs expérimentales près, le même effet : ils ne déplacent pratiquement pas la fréquence d'absorption des deux cétones.

Il semble, par contre, que le HMPT solvate l'oxygène du carbonyle d'une manière sensible et que cet effet se retrouve plus marqué avec le DMSO.

De ces premiers résultats nous ne voulons tirer que des conclusions prudentes :

1° Les écarts observés sont faibles, ce qui ne doit pas nous surprendre car les solvants utilisés sont réputés pour leur nucléophilie et non pour leur électrophilie; d'ailleurs, l'acide trifluoracétique, franchement électrophile, ne conduit qu'à un abaissement de 25 cm^{-1} avec l'acétone ([8]).

2° L'acétone et la périnaphténone se comportent ici de façon fort semblable et nous comptons examiner ce phénomène plus en détail avec d'autres cétones, et d'autres solvants.

3° Les deux solvants dipolaires étudiés ici, l'hexaméthylphosphotriamide et le diméthylsulfoxyde ont bien la possibilité de solvater les anions. Le DMSO y semble plus apte que le HMPT, ce qui est sans doute dû à ce que le soufre du DMSO est plus dégagé stériquement que le phosphore de l'HMPT (la structure du DMSO est pyramidale avec le soufre à un sommet). Ce dernier point peut expliquer la différence de comportement des anions dans ces deux solvants : leur formation serait plus favorisée dans le DMSO [ainsi que nous croyons l'avoir montré en série organométallique ([3])] que dans le HMPT, mais ce dernier milieu réactionnel les solvatant moins, ils y seraient plus réactifs. Il est cependant probable que l'électrophilie de ces deux solvants dépende de l'anion mis en jeu, et particulièrement de sa taille.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.
([2]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.
([3]) C. Agami, *Ibid.*, 1967 (sous presse).
([4]) D. Martin, A. Weise et H. J. Niclas, *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 1967, p. 318.
([5]) A. J. Parker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1191.
([6]) V. A. Palm et coll., in *The Chemistry of the Carbonyl Group* de S. Patai, Wiley and Sons, New-York, 1966, p. 421.
([7]) G. C. Pimentel et A. L. Mac Clellan, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publ., New-York, 1960, p. 137, et références citées.
([8]) G. S. Denisov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 134, 1960, p. 1131.
([9]) A. Mohammad, D. P. N. Satchell et R. S. Satchell, *J. chem. Soc.*, section B, 1967, p. 723.
([10]) M. L. Josien et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 162.
([11]) G. Cuthbertson et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 741.
([12]) G. Martin et M. Martin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1048.
([13]) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3362.

([14]) G. et M. Martin ([12]) ont constaté des déplacements de la fréquence d'absorption ν_{C-Br}, sous l'influence de la basicité (ou nucléophilie) de solvants aprotoniques. Dans ce cas l'ordre respectif de l'influence du DMSO et du HMPT est l'inverse du nôtre, ce qui correspond bien à la plus grande basicité du HMPT par rapport au DMSO ([13]).

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

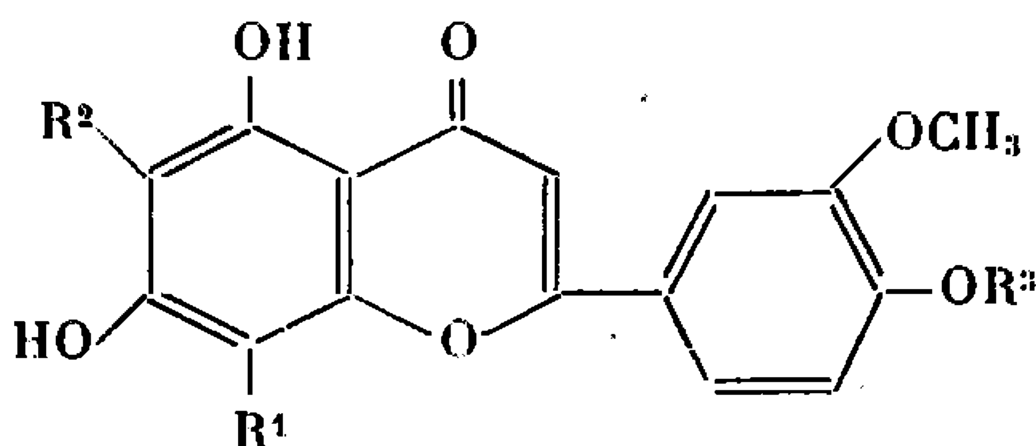
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et synthèse de l'isoscoparine.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlles **Andrée Durix** et **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isoscoparine obtenue par isomérisation acide de la scoparine naturelle s'est révélée identique au produit de C-glucosylation du chrysoeriol. La scoparine et l'isoscoparine sont donc respectivement les β-D-glucopyranosyl-8 et β-D-glucopyranosyl-6 trihydroxy-5.7.4′ méthoxy-3′ flavones.

Les travaux de Paris et Stambouli (1) et de Hörhammer, Wagner et Beyersdorff (2) ont permis de proposer pour la scoparine isolée du Genêt (*Sarothamnus scoparius* K.) par Stenhouse (3) la structure d'un C-glycoside du chrysoeriol (trihydroxy-5.7.4′ méthoxy-3′ flavone) (I). La position 8 du reste osidique fut établie plus tard par l'étude du spectre de R. M. N. du triméthylsilyléther (4), mais sa nature n'avait pu être précisée. La coexistence de C-glucosides d'autres flavones, comme l'orientine et la vitexine, avec la scoparine dans les fleurs du Genêt (2) rendaient toutefois probable une structure de C-glucoside pour cette dernière.

Or nous avons montré précédemment [(5), (6)] qu'il était possible de réaliser la C-glucosylation en position 6 des dihydroxy-5.7 flavones. Nous avons donc entrepris d'étendre cette réaction au chrysoeriol, en vue de comparer le produit attendu avec l'isoscoparine (II), formée au cours du traitement acide de la scoparine (7) par une transposition de Wessely-Moser qui permet le passage des dihydroxy-5.7 flavones substituées en 8 aux isomères substitués en 6 (8).

L'isoscoparine existe probablement à l'état naturel dans l'Orge (*Hordeum vulgare*) sous la forme du glucoside-7, appelé éther méthylique-3′ de la lutonarine puisque l'hydrolyse acide de ce dernier donne deux aglycones, dont l'un a été identifié chromatographiquement avec la scoparine (9). L'autre aglycone est donc vraisemblablement l'isoscoparine.



(I) R^1 = glycosyl, $R^2 = R^3$ = H
(II) $R^1 = R^3$ = H, R^2 = glycosyl
(III) $R^1 = R^2$ = H, $R^3 = CH_2C_6H_5$
(IV) $R^1 = R^2 = R^3$ = H

Nous avons tout d'abord préparé l'isoscoparine témoin par chauffage à reflux pendant 67 h d'une solution de 100 mg de scoparine (10) dans 100 cm³ du mélange HCl 4 N—MeOH 50 % (1 : 1) et par chromatographie du produit de réaction sur papier « Whatman » n° 3 dans AcOH à 20 %.

Le chromatogramme présente deux bandes principales de R_f 0,59 et 0,31 correspondant respectivement à l'isoscoparine et à la scoparine. Après découpage et élution des bandes, purification des éluats par passage sur polyamide et lyophilisation, on obtient l'*isoscoparine* sous forme d'une poudre jaune, F 195-205°, λ_{max}^{EtOH} 273 et 353 mμ; 278, 328 et 364 mμ (AcONa); 281 et 358 mμ, inflexions à 295 et 385 mμ ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}; R_f sur papier Whatman n° 1 : 0,10 (H_2O); 0,35 (AcOH 15 %); 0,55 (AcOH 30 %); 0,72 (AcOH 60 %); 0,52 [*n*-BuOH-AcOH-H_2O (4 : 1 : 5)]. La scoparine récupérée présente les mêmes caractéristiques spectrales et chromatographiques que le produit de départ.

Nous avons ensuite synthétisé le chrysoeriol nécessaire par une nouvelle voie, en passant par l'intermédiaire du benzyl-4' chrysoeriol (III) que nous avons préparé par condensation thermique [11] de la phloroglucine avec le (méthyl-3 benzyloxy-4 benzoyl) acétate d'éthyle préparé par carbéthoxylation [12] de la méthoxy-3 benzyloxy-4 acétophénone. Le produit brut de la condensation thermique a été purifié par acétylation. L'acétate F 194-196° donne par saponification le *benzyl-4' chrysoeriol* F 267-270° [litt. 265-267° [13]], λ_{max}^{EtOH} 250, 272 et 344 mμ dont l'hydrogénolyse par le charbon palladié dans MeOH + DMF conduit au chrysoeriol (IV), F 326-328° [litt. 328-330° [13]], λ_{max}^{EtOH} 252, 270 et 349 mμ.

Nous avons effectué un premier essai de C-glucosylation sur le benzyl-4' chrysoeriol en le traitant dans la potasse méthanolique par 6 équiv. d'acétobromoglucose en présence de NaI à la température ordinaire. Après 24 h, on récupère par filtration la majeure partie du benzyl-4' chrysoeriol et l'on concentre le filtrat sous vide à demi-volume. On recueille un précipité blanc dont le comportement chromatographique est celui d'un glucoside : R_f 0,08 (AcOH 15 %), 0,19 (AcOH 30 %), 0,72 (AcOH 60 %), et dont le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 253, 270 et 346 mμ, non modifié par AcONa, indique une substitution sur l'hydroxyle en 7. Il s'agit du *glucoside-7 du benzyl-4' chrysoeriol* F 242-244°, dont l'hydrogénolyse par le charbon palladié dans MeOH + DMF donne le *glucoside-7 du chrysoeriol*, F 152-154°, λ_{max}^{EtOH} 252, 269 et 350 mμ, $\nu_{C=O}$ 1656 cm^{-1}, R_f 0,15 (AcOH 15 %), 0,30 (AcOH 30 %), 0,66 (AcOH 60 %), 0,51 (BAW). L'existence de ce glucoside à l'état naturel dans diverses espèces de *Pyrus* a été mentionnée par Williams [14] sans autre détail.

Après séparation du glucoside-7 de benzyl-4' chrysoeriol, le filtrat méthanolique est à nouveau concentré, puis chromatographié sur une colonne de polyamide. Après lavage à l'eau et au méthanol 50 %, l'élution par le méthanol pur fournit une fraction contenant des glucosides flavoniques. Après hydrogénolyse et hydrolyse acide, la chromatographie sur papier révèle la présence d'une tache correspondant à l'isoscoparine, mais en quantité trop faible pour permettre son isolement.

Afin de pouvoir mettre directement en évidence la formation d'isoscoparine, nous avons appliqué la même technique de C-glucosylation au

chrysoeriol lui-même. Après hydrolyse acide, nous avons pu observer chromatographiquement la formation de scoparine et d'isoscoparine, sans pouvoir en isoler une quantité suffisante pour d'autres critères d'identification.

Nous avons pu atteindre ce but en utilisant comme base le méthylate de lithium en solution méthanolique. Dans ces conditions, l'isoscoparine est directement décelable par chromatographie sur papier du milieu réactionnel. Celui-ci est concentré sous vide au quart du volume initial et dilué par un égal volume d'eau. Le chrysoeriol non transformé (80 %) précipite. Après filtration et lavage au méthanol 50 %, le filtrat est évaporé à sec, repris par l'eau, puis extrait à l'éther et au *n*-butanol. L'extrait butanolique contenant les glucosides est évaporé à sec et hydrolysé par 4 h de reflux dans le mélange EtOH-HCl 4 N (1 : 1). Après évaporation à sec et reprise par l'eau, on extrait à l'éther le chrysoeriol libéré et au *n*-butanol les C-glucosides. L'extrait butanolique présente en chromatographie sur papier dans AcOH 15 % quatre taches principales correspondant respectivement au chrysoeriol (R_f 0,08), à la scoparine (R_f 0,18), à l'isoscoparine (R_f 0,39) et à un produit non identifié (R_f 0,46). Par chromatographie préparative sur papier « Whatman » n° 3 dans le même solvant, on sépare la bande correspondant à l'isoscoparine, élue par MeOH 50 % et purifie l'éluat par passage sur colonne de polyamide. A partir de 1 g de chrysoeriol, on recueille par lyophilisation une dizaine de milligrammes d'un solide jaune, F 215-217°, dont les propriétés chromatographiques et les spectres ultraviolet et infrarouge sont identiques à ceux de l'isoscoparine résultant de l'isomérisation acide de la scoparine naturelle.

On peut conclure de ce résultat et de ceux que nous avons précédemment obtenus que la scoparine et l'isoscoparine sont respectivement les β-D-*gluco-pyranosyl*-8 *et* β-D-*glucopyranosyl*-6 *chrysoeriols*.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1659.
(2) *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 392.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, 78, 1851, p. 15.
(4) L. Hörhammer, H. Wagner, L. Rosprim, T. Mabry et H. Rösler, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1707.
(5) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4850.
(6) *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
(7) H. Wagner, Communication personnelle.
(8) J. Chopin et M. Chadenson, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 662.
(9) M. K. Seikel, A. J. Bushnell et R. Birzgalis, *Arch. Biochem. Biophys.*, 99, 1962, p. 451.
(10) Due au Professeur R. Paris.
(11) C. Mentzer et D. Pillon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.
(12) A. Brändström, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1315.
(13) A. Lovecy, R. Robinson et S. Sugasawa, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 817.
(14) *Chem. Ind.*, 1964, p. 1318.

(*Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectrométrie de masse des hydroxy-*1 *amino-*3 *stéroïdes.* Note (*) de M. **Pierre Longevialle**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le spectre de masse de l'hydroxy-1α diméthylamino-3α prégnane-5α révèle un cas nouveau de transposition avant fragmentation.

Le spectre de masse des amino-3 stéroïdes [([1]), ([2])] comporte essentiellement deux pics *a* et *b*, dont l'origine est schématisée sur la figure 1. L'influence importante qu'exerce la présence d'un groupement hydroxyle dans les positions 2 ou 4 sur ces fragmentations a été mise en évidence [([3]), ([4])].

Nous voulons, maintenant, rapporter les premiers résultats obtenus dans le cas des hydroxy-1 amino-3 stéroïdes.

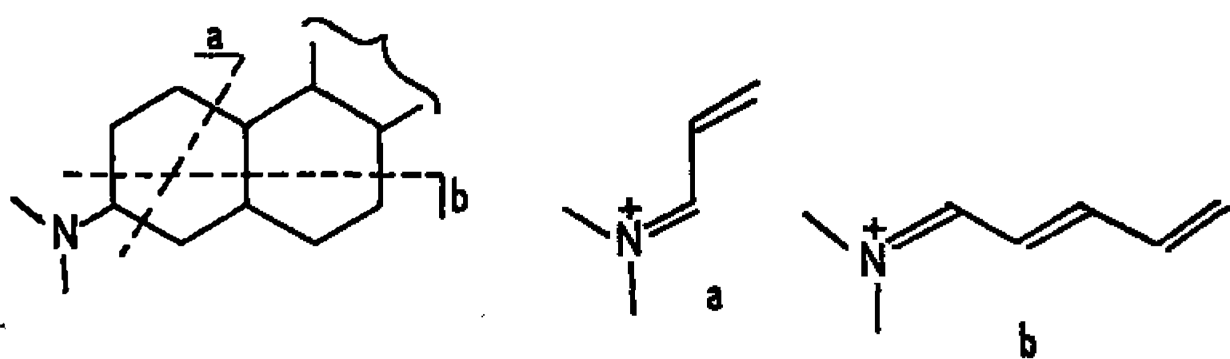


Fig. 1.

Le spectre de masse du diméthylamino-3α hydroxy-1α prégnane-5α, par exemple, (*fig.* 2) en plus des coupures normales *a* (*m/e* 100) et *b* (*m/e* 110), comporte un pic important à *m/e* 304 représentant la perte de C_2H_3O (43 unités de masse) mesuré en haute résolution. Il s'agit, selon toute vraisemblance, de la perte des carbones 1 et 2 avec l'atome d'oxygène. Un pic métastable est présent à *m/e* 266,3 correspondant à la transition $M^+ \rightarrow$ *m/e* 304. De plus, après échange au deutérium de l'hydrogène hydroxylique, le pic *m/e* 304 est déplacé entièrement à *m/e* 305, ce qui démontre la transposition de cet hydrogène au cours du mécanisme de fragmentation.

Des travaux sont actuellement en cours afin de mieux éclairer ce phénomène (synthèse de diastéréoisomères et d'autres dérivés), mais il apparaît permis d'avancer, dès maintenant, que, contrairement au cas général des amines dont les ruptures initiales ont lieu en position β de l'hétéroatome (pics *m/e* 100 et *m/e* 110), l'origine du pic M-43 doit impliquer une rupture initiale de la liaison 1-10 avec transposition de l'hydrogène hydroxylique (*fig.* 3).

La structure « aldéhydique » ainsi obtenue représente encore l'ion moléculaire qui peut subir la perte du radical, maintenant, par rupture classique en β de l'atome d'azote; soit de la liaison 2-3 conduisant à l'ion M-43; soit de la liaison 3-4 conduisant à l'ion *m/e* 100 isobare de l'ion *a* vu précédemment.

Il a été démontré, en effet ([5]), que le mécanisme de fragmentation conduisant à l'ion *a* implique le transfert d'un des hydrogènes portés par le carbone 2. Le pic *m/e* 100 devrait donc apparaître déplacé entière-

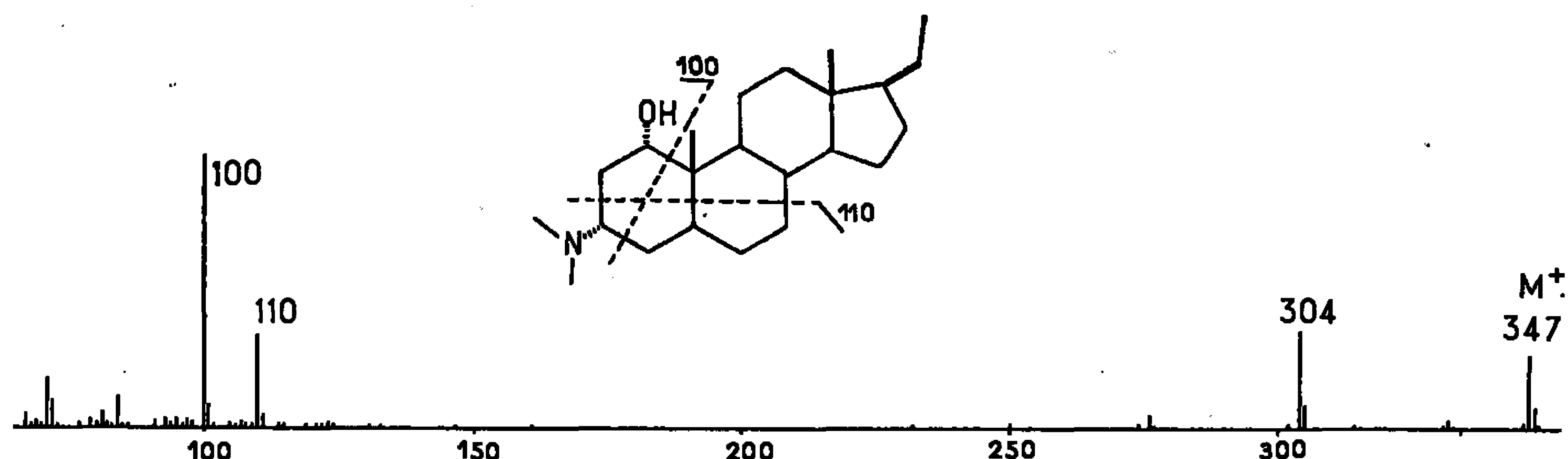


Fig. 2.

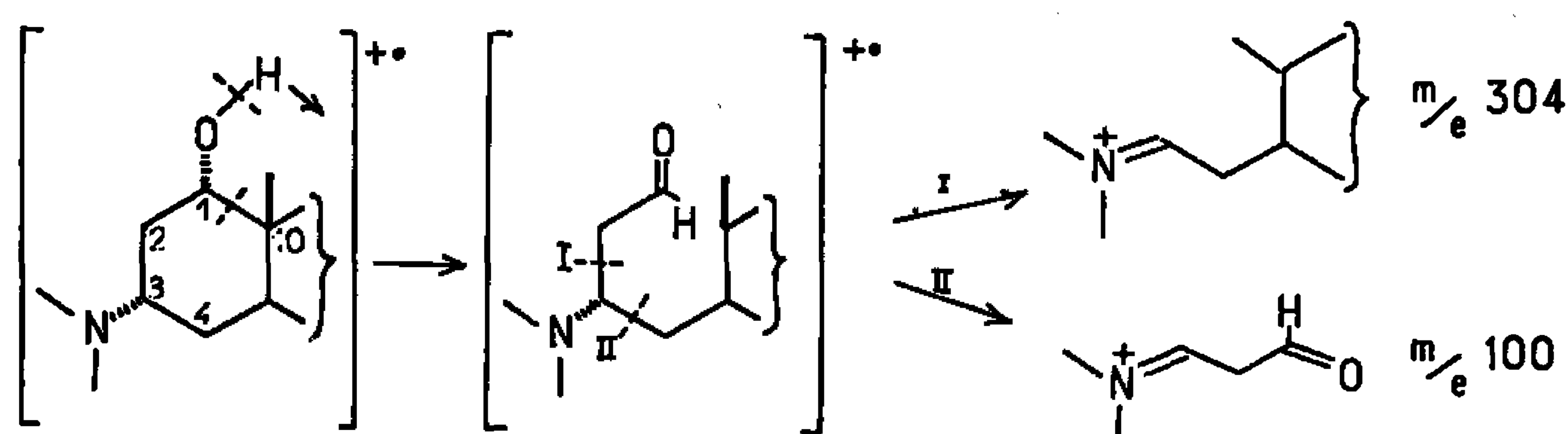


Fig. 3.

ment à *m/e* 101 dans le spectre du dérivé deutérié sur l'hydroxyle. En fait, ce pic n'est déplacé que partiellement (58 %), 42 % pouvant être attribués, en partie au moins, à la fragmentation de la forme aldéhydique. Ce dernier point augmente encore l'importance de cette rupture initiale en 1-10, cette dernière amenant non seulement la formation des ions de masse 304 mais aussi celle d'une partie des ions de masse 100.

Ce mécanisme de fragmentation est peut-être dû à la fragilité particulière de la liaison 1-10, reliant des carbones très substitués dont l'un est porteur d'un atome d'hydrogène facilement transposable. Cette transposition facilite la perte subséquente du radical induite de façon classique par l'atome d'azote ([6]).

Il semble donc s'agir ici d'un nouvel exemple ([8]) de transposition avant fragmentation, dont une étude plus approfondie est actuellement en cours.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Laine, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1324.

([2]) L. Dolejs, V. Hanus, V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1584.

([3]) M.-M. Janot, P. Longevialle, R. Goutarel et C. Conreur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2158.

([4]) P. Longevialle, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1965.

([5]) Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2470.

([6]) G. Habermehl et G. Spiteller ont publié, récemment ([7]), les spectres des samanol, samandiol et N-méthyl samandiol. Ces derniers présentent un pic important à M-29 (perte du radical .CHO) qui n'a pas été commenté par ces auteurs, et qui est peut-être explicable par un mécanisme du même type.

([7]) G. Habermehl et G. Spiteller, *Liebigs Ann. Chem.*, 706, 1967, p. 213.

([8]) A. L. Burlingame, C. Fenselau et W. J. Richter, *J. Amer. chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3232.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le radical cation et le radical neutre de la tritertio-butyl-2.4.6 aniline.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Martial Geniès**, transmise par M. Louis Néel.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique du radical cation et du radical neutre de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline obtenus tous deux par oxydation électrochimique en milieu organique sont décrits et discutés.

On ne relève dans la littérature qu'un nombre très restreint de composés (symbolisés par AH) pour lesquels on a pu décrire simultanément un radical cation $AH^{\cdot +}$ et un radical neutre $A^{\cdot}$ se trouvant en relation d'acido-basicité. A notre connaissance, les seuls exemples nets sont constitués par le radical cation [(1), (2)] et le radical neutre [(3), (4)] de la phénothiazine, les radicaux $NH_3^{\cdot +}$ [(5), (6)] et $NH_2^{\cdot}$ (7) et les deux radicaux, chargé (8) et non chargé (9), issus du thiophénol. Pour ces derniers, d'ailleurs, aucune détermination de constantes de couplage n'a été effectuée.

Dans ces divers exemples, les deux espèces radicalaires sont formées dans des conditions expérimentales totalement différentes. Nous décrivons ici les spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) du radical cation et du radical neutre de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline qui, à l'inverse des exemples précédents, ont tous deux été obtenus par une même oxydation électrochimique effectuée au sein d'un solvant organique (10).

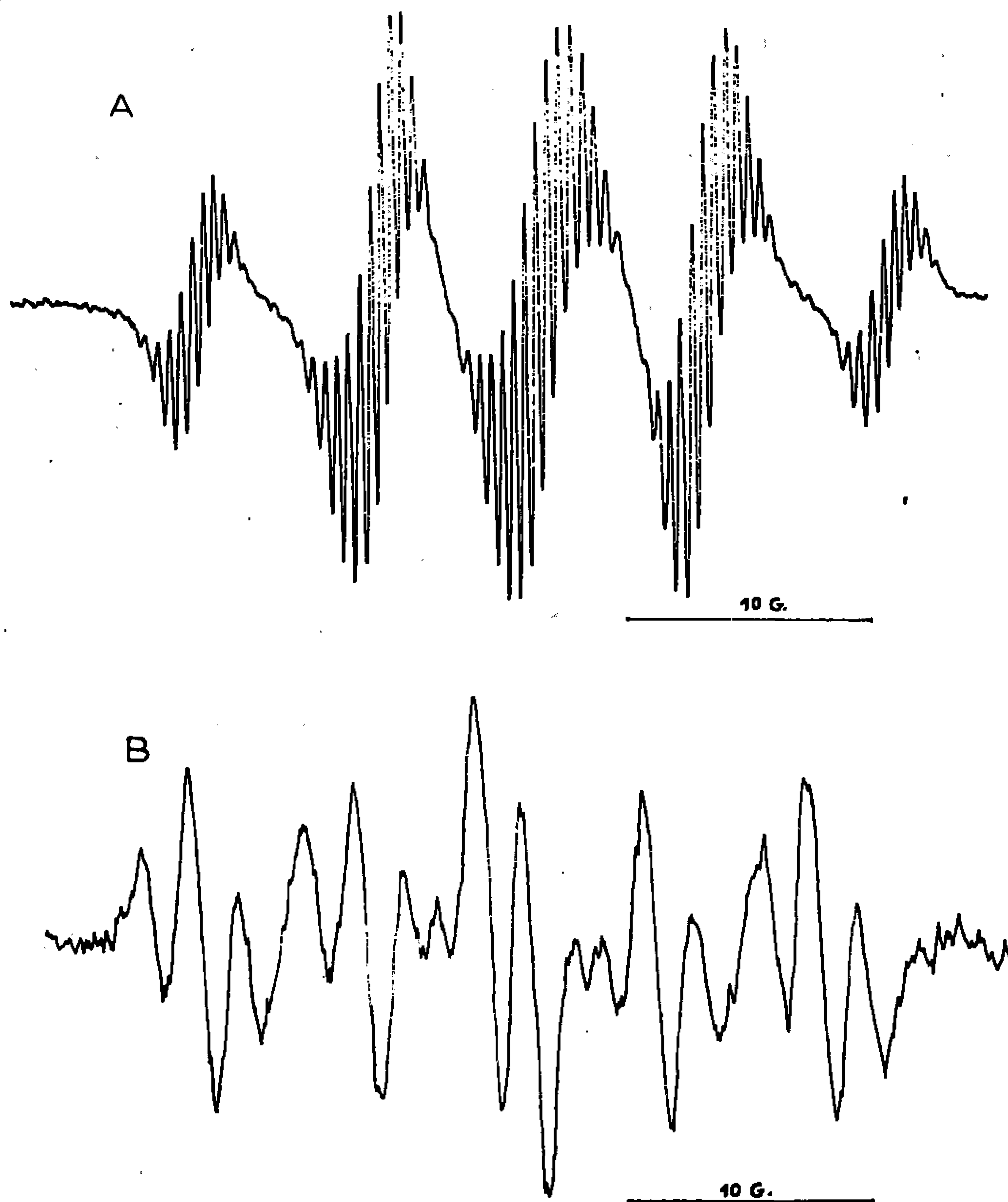
Dans le nitrométhane 0,1 M en perchlorate de lithium, la tritertio-butyl-2.4.6 aniline 10^{-3} M s'oxyde (11) en une première étape mono-électronique à laquelle correspond un potentiel de demi-vague de 1,10 V par rapport à la référence Ag/AgCl (12). Le spectre de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) du radical cation qui résulte de cette oxydation (courbe A, *fig.*) peut être aisément reproduit à l'aide d'un programme Fortran (13) si l'on adopte les constantes de couplage indiquées dans le tableau ci-joint et en admettant en outre que chaque raie élémentaire est une lorentzienne d'une largeur de 0,35 Gs. La résolution des spectres obtenus ne nous a pas permis de déterminer une constante de couplage pour les 18 protons des groupes tertiobutyles fixés en ortho de l'atome d'azote.

Constantes de couplage (en gauss) *des deux radicaux issus de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline.*

Nature du radical.	a_N	$a_{N\underline{H}}$	$a_{H\ méta}$	$a_{C(C\underline{H}_3)\ para}$
Radical cation	6,42	7,80	0,94	0,45
» neutre	6,70	11,85	1,75	0,25

Le même spectre peut être observé avec, il est vrai, une plus faible intensité, au cours d'une oxydation effectuée au sein de l'acétonitrile

[$E_{1/2}$ = 0,530 V [11] par rapport à la référence Ag/Ag^{+} 10^{-2} M [14]]. Dans le même solvant, une oxydation effectuée à 0,60 V par rapport à cette même référence en présence de la base diphénylguanidine 10^{-2} M permet d'enregistrer un second spectre (courbe B, *fig.*) qui doit être attribué au radical neutre de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline. Ce spectre est en effet identique



Courbe A : Dérivée du spectre R. P. E. du radical cation de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline obtenu par oxydation dans le nitrométhane $LiClO_4$, 10^{-1} M.

Courbe B : Dérivée du spectre R. P. E. du radical neutre de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline obtenu par oxydation dans l'acétonitrile $LiClO_4$, 10^{-1} M en présence de diphénylguanidine, 10^{-2} M.

à celui qui fut précédemment publié par Porter et coll. [15] qui obtenaient ce radical par photolyse d'une solution de l'aniline trisubstituée dans l'hexane. Les faibles écarts existant entre les constantes de couplage publiées par ces auteurs et les valeurs résultant de l'analyse de notre propre spectre doivent sans doute être attribués à la très grande différence de polarités que présentent les deux milieux dans lesquels le radical a été observé.

Les modes d'évolution des deux radicaux précédents ont été étudiés par ailleurs ([11]). Aussi, nous limiterons-nous ici à quelques remarques relatives à leurs spectres R. P. E.

Notons tout d'abord l'analogie existant entre le rapport a_{NH_2}/a_N du radical cation $NH_3^{\cdot+}$ (1,29) [([5]), ([6])] et celui du radical cation de la tritertiobutylaniline (1,22). Il y a peut-être dans ce rapport un critère permettant la comparaison des géométries de divers radicaux cations du type $ANH_2^{\cdot+}$ semblable à celui qui a été invoqué par Kuwata et Geske ([16]), puis par Tolles, Moore et Thun ([17]) dans leurs comparaisons de radicaux porteurs de groupements $-N(CH_3)_2$.

Par ailleurs, le rapprochement des constantes de couplage relatives aux mêmes atomes, d'une part chez le radical cation et, d'autre part, chez le radical neutre est instructif. En premier lieu, le fait que les constantes a_N et a_{NH} conservent le même ordre de grandeur lorsqu'on passe de l'un de ces radicaux à l'autre, signifie très certainement que la géométrie du groupe azoté est sensiblement la même dans les deux espèces. Dans ces conditions, les modifications que subissent les constantes $a_{H\,méta}$ et $a_{C(CH_3)_3\,para}$ doivent donc être attribuées à la différence d'électronégativité des groupes $-NH^{\cdot}$ et $-NH_2^{\cdot+}$. L'électronégativité du premier de ces deux groupes étant inférieure à celle du second ([18]), on doit par conséquent s'attendre à ce que ces constantes $a_{H\,méta}$ et $a_{C(CH_3)_3\,para}$ varient, lorsqu'on passe du radical neutre au radical cation, dans le même sens que les valeurs absolues des densités de spin déterminées par Porter et coll. ([15]) pour les sommets méta et para du cycle benzénique dans la série des radicaux benzyle, anilino et phénoxyle. Ceci ne sera exact, toutefois, qu'à condition d'admettre avec ces auteurs que l'introduction des groupes tertiobutyles ne modifie pas profondément la répartition de la densité de spin dans le noyau benzénique. On peut constater (tableau) que le sens de variation ainsi prévu est bien observé.

En principe, l'espèce radicalaire issue de l'oxydation d'un composé AH_2 présentant non pas un mais en fait deux hydrogènes mobiles, comme c'est le cas pour la tritertiobutylaniline, peut également exister sous la forme anionique $A^{\cdot-}$. Si un tel radical anion avait pu être observé dans le cas de l'hydrazoacridine ([19]), cela n'a pas été possible dans le cas de cette aniline substituée. Toutefois, la mobilité des *deux* protons du radical cation a été mise en évidence par leur échange qui ne manque pas de se produire si l'on ajoute de l'eau à l'électrolyte au cours des oxydations effectuées en milieu neutre. Avec une concentration en eau *ordinaire* voisine de quelques millimoles par litre, on note seulement une diminution de la résolution du spectre qui résulte vraisemblablement des phénomènes d'échange des protons intervenant entre le radical et l'eau ([20]). Par contre, l'addition d'une concentration élevée (environ 10^{-1}M) d'eau *lourde* provoque l'échange complet des deux protons du groupe amino par des deutons et l'on observe alors

le spectre de l'espèce $AD_2^{\cdot +}$ qui comporte trois raies principales auxquelles correspond la constante de couplage a_N précédemment relevée sur le radical cation $AH_2^{\cdot +}$.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) J. P. Billon, G. Cauquis et J. Combrisson, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 374.

(2) D. Gagnaire, H. Lemaire, A. Rassat et P. Servoz-Gavin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1441.

(3) B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman et B. T. Stutcliffe, *Chem. Com.*, n° 6, 1966, p. 161.

(4) H. J. Shine, C. Veneziani et E. E. Mach, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3395.

(5) T. Cole, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1169.

(6) G. Giacometti et P. L. Nordio, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 301.

(7) B. T. Stutcliffe, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3322.

(8) Y. Yokozawa, *J. Phys. Soc.*, Japan, 13, 1958, p. 727.

(9) P. J. Zandstra et J. D. Michaelsen, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 933.

(10) *Voir* le détail de l'appareillage dans C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, *Bull. Soc. Chim., Fr.* 1966, p. 2510.

(11) (*a*) G. Cauquis, G. Fauvelot et J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1758; (*b*) G. Cauquis, G. Fauvelot et J. Rigaudy, *Ibid.*, p. 1958.

(12) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.

(13) Ce programme a été mis à notre disposition par H. Lemaire à qui nous devons aussi de très utiles remarques.

(14) V. A. Pleskov, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 351.

(15) N. M. Atherton, E. J. Land et G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 818.

(16) K. Kuwata et P. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2101.

(17) W. M. Tolles, D. W. Moore et W. E. Thun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3476.

(18) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.

(19) G. Cauquis et G. Fauvelot, *Polarography* 1964, G. J. Hills, éd., MacMillan, Londres, 2, 1966, p. 847.

(20) *Voir* une étude de l'influence des phénomènes d'échange sur la résolution d'un spectre de R.P.E. dans N. M. Atherton et S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1330.

(*Laboratoire de Chimie organique physique II
du Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269,
Grenoble, Isère.)

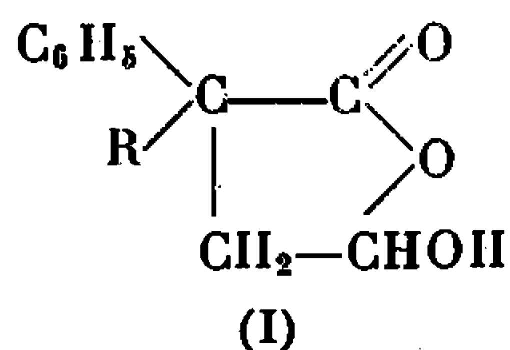
CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide-aldéhyde α, α-diméthylsuccinique et ses dérivés.*

Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Hervé des Abbayes**, présentée par M. Henri Normant.

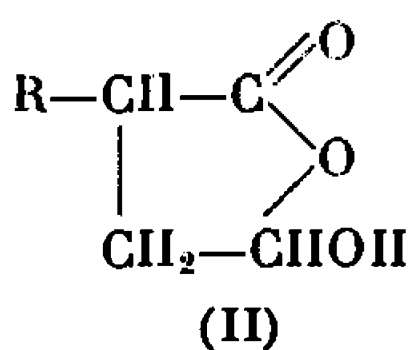
Le passage du nitrile-acétal α, α-diméthylsuccinique à l'acide-aldéhyde correspondant a été tenté par deux voies différentes. Le traitement alcalin de ce nitrile-acétal conduit à l'ester-aldéhyde, dont la structure hétérocyclique est envisagée. Le traitement acide conduit à l'acide-aldéhyde cherché, dont la structure et quelques propriétés sont examinées ici.

Premier terme d'une série faisant l'objet de nos travaux, l'acide-aldéhyde α, α-diméthylsuccinique est signalé pour la première fois par P. Clark et G. R. Ramage ([1]), qui l'ont obtenu fortuitement par décomposition d'un ozonide. Ils le décrivent comme étant une huile brunâtre, qu'ils n'ont pas purifiée, et dont ils ont fait la 2.4-dinitrophénylhydrazone, ainsi que celle de l'ester méthylique. Ces auteurs n'ont pas poursuivi davantage l'étude de ce composé. Nous nous sommes proposés d'en faire la synthèse pour comparer ses propriétés avec celles des acides-aldéhydes succiniques α-phényl α-alkylés et des acides-aldéhydes succiniques α-monoalkylés étudiés par l'un d'entre nous avec G. Poulain ([2]) et Y. Le Goff ([3]).

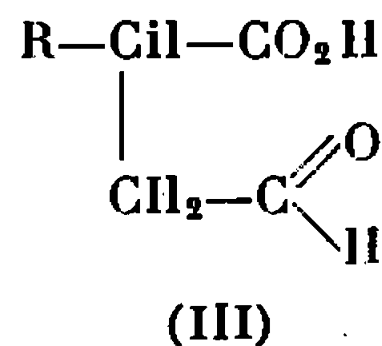
Il a en effet été montré dans ce laboratoire que les premiers se trouvent sous une forme hétérocyclique de type hydroxylactonique (I) qui masque de façon totale et irréversible les propriétés de la fonction aldéhyde, tandis que les seconds, tout en présentant à l'état pur cette forme hydroxylactonique (II),



(I)



(II)

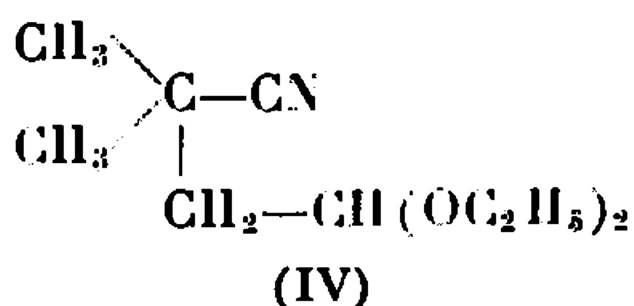


(III)

se comportent dans certaines conditions comme des acides-aldéhydes vrais (III).

L'étude de l'acide-aldéhyde α, α-diméthylsuccinique allait permettre de savoir si la stabilité de la forme hétérocyclique était due à la disubstitution ou bien à la présence d'un substituant phényle.

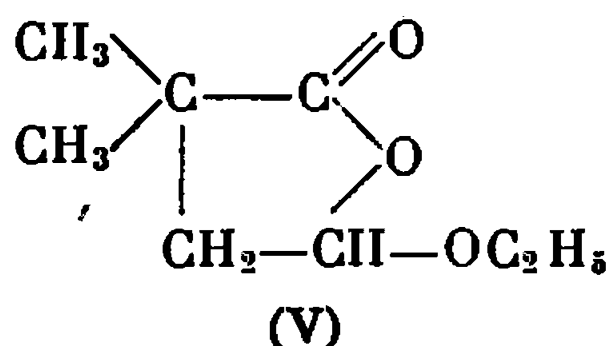
La saponification par la potasse glycolique du nitrile-acétal α, α-diméthylsuccinique (IV) :



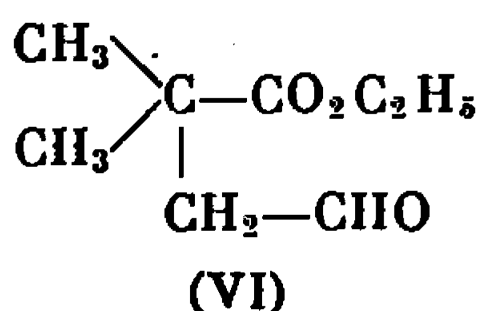
(IV)

dont la préparation a été indiquée tout récemment dans une Note précédente ([4]), conduit non pas à l'acide-aldéhyde cherché, mais à son ester

éthylique ($É_{20}$ 100°C) qui se trouve en réalité uniquement sous la forme hétérocyclique de type hydroxylactonique (V) :



En effet, le spectre infrarouge de ce composé ne présente qu'une seule bande carbonyle intense et fine, centrée à 1780 cm^{-1}. Cette bande se trouve précisément dans la zone de fréquence du groupement carbonyle des cycles γ-lactoniques. D'ailleurs, le spectre de la forme ester-aldéhyde vraie (VI) :



devrait présenter deux bandes carbonyle nettement différenciées, ce qui n'a pas été observé.

L'hydrolyse acide du nitrile-acétal (IV) conduit à l'acide-aldéhyde cherché avec des rendements de l'ordre de 30 % en produit distillé, $É_{0,3}$ 100°C. L'huile ainsi obtenue ne tarde pas à cristalliser, F 56°C. Nous l'avons recristallisé dans le mélange éther-éther de pétrole et après trois recristallisations il présente un point de fusion qui se fixe à F 60°C.

Le spectre infrarouge de ce composé n'est pas en conformité avec une structure ouverte de type (III), mais semble plutôt en accord avec la structure hétérocyclique de type (II).

Réalisé, en effet dans le chloroforme, il présente les particularités suivantes :

— une bande fine à 3 500 cm^{-1}, attribuable au groupement hydroxyle libre;

— une bande assez large, centrée à 3 260 cm^{-1}, attribuable au groupement hydroxyle associé.

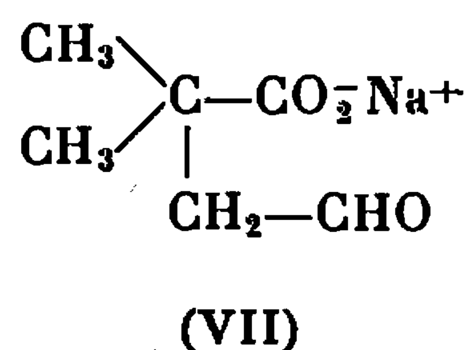
Cette bande est beaucoup moins étendue que la bande correspondante des acides carboxyliques;

— une bande assez fine, intense, centrée à 1760 cm^{-1}, attribuable à un groupement carbonyle unique.

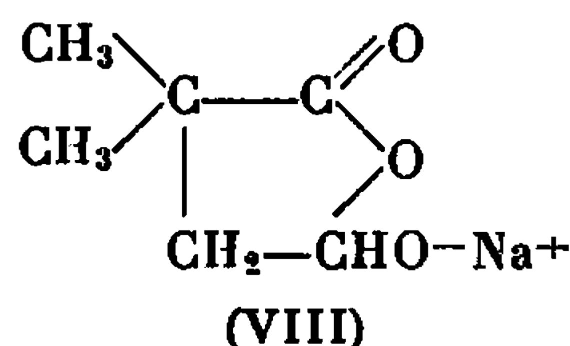
Cette forme hétérocyclique (II) est assez labile. L'action de la 2.4-dinitrophénylhydrazine en milieu acide acétique conduit à la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide-aldéhyde, F 174° pour 173° précédemment indiqué [1].

En milieu méthanolique, on obtient la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'ester méthylique correspondant, F 110° pour 106° [1].

Cet acide-aldéhyde est soluble dans le carbonate de soude. Rien pour l'instant ne permet de préciser avec certitude la nature de la forme ionisée (VII) ou (VIII) du sel de sodium.

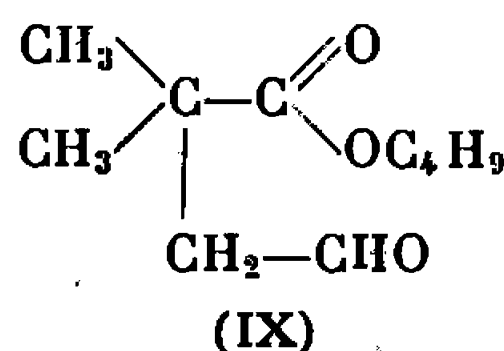


(VII)

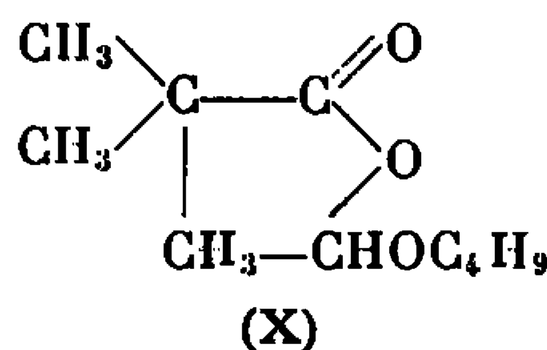


(VIII)

L'action du *n*-butanol conduit principalement à une huile de formule brute $C_{10}H_{18}O_3$, constituée, semble-t-il du mélange des deux formes tautomères de l'ester-aldéhyde



(IX)



(X)

Au bout de quelque temps, le spectre infrarouge se simplifie et devient tout à fait analogue à celui décrit plus haut à propos de l'éthoxylactone (V). Ce composé distille à $É_5$ 83°C.

Le mélange semble donc évoluer de façon irréversible vers la forme (X).

Tous ces résultats semblent indiquer que si l'acide-aldéhyde α, α-diméthylsuccinique possède à l'état pur une structure hétérocyclique de type hydroxylactonique, le rapprochant en cela des acides-aldéhydes du type (I), la facile ouverture de ce cycle lui confère des propriétés l'apparentant davantage aux acides-aldéhydes de type (II).

Une étude plus approfondie des propriétés singulières de cet acide-aldéhyde et de ses dérivés se poursuit activement dans notre laboratoire.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) P. Clark et G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4345.

(2) F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702, et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 743.

(3) F. Salmon-Legagneur et Y. Le Goff, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1309 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1761.

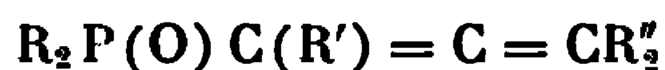
(4) F. Salmon-Legagneur et H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 263, série C, 1967, p. 1288.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés alléniques du phosphore : Influence des radicaux portés par le phosphore sur les paramètres R.M.N. Signes relatifs des couplages phosphore-proton.* Note (*) de M. CLAUDE CHARRIER et Mme MARIE-PAULE SIMONNIN, présentée par M. Henri Normant.

Les spectres R. M. N. de phosphines alléniques montrent que les signes relatifs de $^2J_{P-H}$ et $^4J_{P-H}$ dépendent de la nature des radicaux portés par le phosphore. Dans les oxydes de phosphines, ces couplages restent de signes opposés pour les divers substituants examinés. L'étude des composés α méthylé et γ diméthylé permet d'atteindre les signes relatifs des couplages phosphore-proton à travers 2, 3, 4 et 5 liaisons.

L'étude des spectres de résonance protonique des oxydes de diphényl-propadiényl-phosphines [1] a montré que les couplages phosphore-proton à travers deux et trois liaisons étaient de même signe, et le couplage à travers quatre liaisons, de signe opposé. Les spectres de deux phosphines et d'une série d'oxydes de phosphines alléniques de formule générale



$$R_2P(O)C(R') = C = CR''_2$$

ont été étudiés, afin de déterminer l'influence des radicaux portés par le phosphore sur les couplages phosphore-proton.

TABLEAU I.

$R_2\overset{(X)}{P}\overset{(A)}{C}H{=}C{=}\overset{(B)}{C}H_2$. R =	δ_A.	δ_B.	$^4J_{AB}$.	$^2J_{AX}$.	$^4J_{BX}$.	Sig. relat. $^2J_{AX}$ $^4J_{BX}$.
1. C_2H_5 ([a])	5,20	4,58	6,8	±15,5	∓ 1,4	Sig. cont.
2. $(CH_3)_2N$ ([a])	5,15₅	4,59	6,9	∓17,7₅	∓ 5,0	Même sig.
$R_2\overset{(X)}{P}(O)\overset{(A)}{C}H{=}C{=}\overset{(B)}{C}H_2$. R =						
3. $(CH_3)_2CHO$ ([a])	5,39	5,06	6,9	0	13,5	
4. $(CH_3)_2N$ ([a])	5,42₅	4,96	6,8₅	± 1,4	∓11,9	Sig. cont.
5. $HC{\equiv}C{-}CH_2O$ ([a])	5,50	5,21	6,8	± 1,7	∓14,0₅	Sig. cont.
6. C_6H_5 ([b])	5,86₅	4,89	6,8	± 3,8	∓11,2	Sig. cont.
7. C_2H_5 ([a])	5,68	5,03₅	6,9	± 3,9	∓10,3₅	Sig. cont.
8. Cl ([10])	6,21	5,62	5,8	±15,3	∓14,5	Sig. cont.

Spectromètre « Varian A 60 ».
δ en 10^{-6} (T. M. S., référence interne); J en hertz.
([a]) Liquide pur. — ([b]) Solution saturée dans $CDCl_3$.

TABLEAU II.

Composé.	δ_A.	δ_M.	J_{AM}.	J_{AX}.	J_{MX}.	Sig. relat.
9. $[(CH_3)_2N]_2\overset{(X)}{P}(O)C(\overset{(M)}{C}H_3){=}C{=}\overset{(A)}{C}H_2$	4,90	1,74	3,1₅	∓11,6	±12,1	Sig. cont.
10. $Cl_2\overset{(X)}{P}(O)\overset{(A)}{C}H{=}C{=}C(\overset{(M)}{C}H_3)_2$	5,84	1,87₅	3,1	±27,8	±12,1	Même sig.

Double irradiation réalisée avec Découpleur homonucléaire « Varian » type V 6058.

Lorsque $R' = R'' = H$, les spectres de résonance protonique sont de type AB_2X ([2]) : ces spectres sont la superposition de deux sous-spectres AB_2, caractérisés par le même couplage proton-proton J_{AB}, dont l'analyse donne la grandeur et les signes relatifs des couplages phosphore-proton.

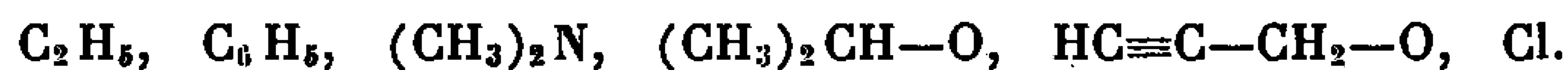
Dans le cas des dérivés α méthylé ($R' = CH_3$) et γ diméthylé ($R'' = CH_3$), les signes relatifs des couplages phosphore-proton ont été déterminés par double irradiation sélective ([3]).

Les résultats sont groupés dans les tableaux I et II.

Dérivés alléniques non substitués. — *a. Phosphines.* — Les couplages phosphore-proton à travers deux et quatre liaisons sont de signes contraires dans la phosphine 1 et de même signe dans le composé 2 : les signes des couplages phosphore-proton dépendent donc de la nature des radicaux portés par le phosphore, lorsque celui-ci est tricoordiné.

b. Oxydes de phosphines. — Dans tous les cas étudiés, ${}^2J_{P-H}$ et ${}^4J_{P-H}$ sont de signes contraires. Seul le propadiényl phosphonate de diisopropyle présente un couplage ${}^2J_{AX}$ nul.

Il ne semble pas y avoir de relation simple entre les valeurs de ${}^2J_{AX}$ et ${}^4J_{BX}$; par contre, la grandeur de ${}^4J_{BX}$ augmente avec l'électronégativité des radicaux R portés par le phosphore :


C_2H_5, C_6H_5, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2CH—O$, $HC{\equiv}C—CH_2—O$, Cl.

D'aute part, le couplage ${}^2J_{AX}$ augmente, en valeur absolue quand la résonance du proton A est déplacée vers les champs faibles. Le cas du composé 6 est particulier : le déplacement de la résonance du proton A vers les champs faibles semble imputable à l'anisotropie des groupements phényles.

L'existence d'une relation monotone entre δ_A et ${}^2J_{AX}$ montre que ces deux paramètres sont influencés par les effets électroniques des radicaux liés au phosphore. Les effets inducteurs des radicaux ne peuvent, à eux seuls, expliquer la séquence observée : Cl, C, $N \simeq O$. Mais la possibilité d'une liaison p_π-d_π entre les doublets libres de certains hétéroatomes et l'orbitale 3 *d* vacante du phosphore [([4]), ([5]), ([6])] pourrait être la cause des positions anormales, observées pour les composés oxygénés et azotés.

c. État d'hybridation du phosphore. — L'oxydation du phosphore entraîne le changement des signes relatifs des couplages ${}^2J_{AX}$ et ${}^4J_{BX}$ pour les composés 2 et 4, résultat en accord avec ceux obtenus par Me Farlane ([7]).

Par contre, dans les composés 1 et 7, les couplages ${}^2J_{AX}$ et ${}^4J_{BX}$ sont de signes contraires dans la phosphine comme dans l'oxyde correspondant : dans ce cas, le passage de P à $P \rightarrow O$ se fait :

— soit sans changer les signes de ces deux couplages;

— soit en changeant simultanément les signes de ces deux couplages.

DÉRIVÉS ALLÉNIQUES α OU γ MÉTHYLÉ. — La double irradiation sélective permet de déterminer les signes relatifs des couplages phosphore-proton à travers 2, 3, 4 et 5 liaisons et montre que (Tableau II) :

$^{3}J_{PH}$ et $^{4}J_{PH}$ sont de signes contraires,
$^{2}J_{PH}$ et $^{5}J_{PH}$ sont de même signe.

En conclusion, les signes relatifs des divers couplages phosphore-proton observés, dans la série des oxydes de phosphines étudiée, sont les suivants :

$$^{2}J_{P-H} \pm \quad ^{3}J_{PH} \pm \quad ^{4}J_{PH} \mp \quad ^{5}J_{PH} \pm$$

Les travaux antérieurs [(8), (9)] ont montré que le couplage phosphore-proton à travers trois liaisons est probablement positif quel que soit l'état d'hybridation du phosphore. Les signes supérieurs sont donc plus vraisemblablement les signes absolus de ces couplages phosphore-proton.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

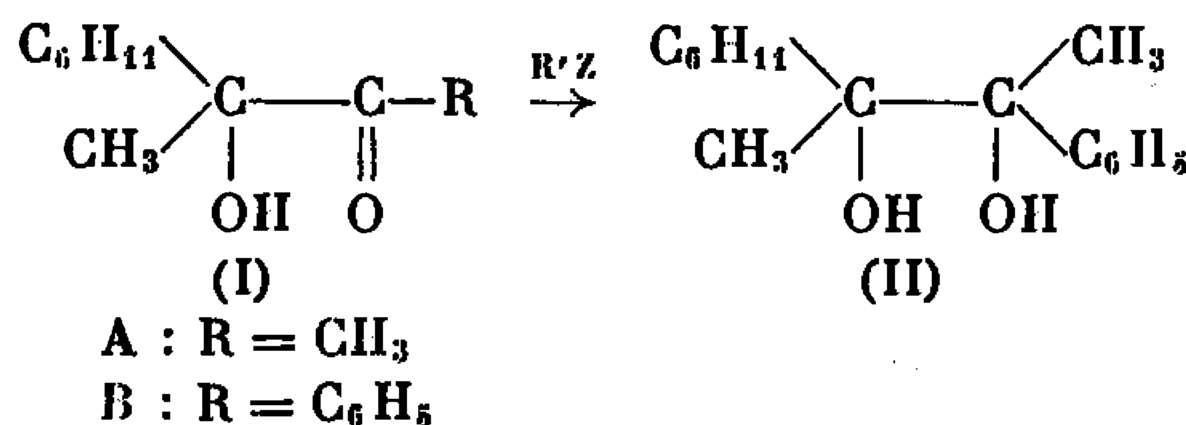
(1) M. P. SIMONNIN et B. BORECKA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3842.
(2) R. C. HIRST, D. M. GRANT et E. G. PAUL, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4305.
(3) R. FREEMAN et D. H. WHIFFEN, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 321.
(4) J. F. NIXON et R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 1835.
(5) A. H. COWLEY et R. P. PINNELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4454.
(6) M. P. SIMONNIN, J. J. BASSELIER et C. CHARRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3544.
(7) W. MC FARLANE, *Chem. Comm.*, 1967, p. 58.
(8) W. A. ANDERSON, R. FREEMAN et C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1518.
(9) R. K. HARRIS et R. G. HAYTER, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2282.
(10) V. M. IGNATEV, B. I. IONIN et A. A. PETROV, *Zhur. obsheh. Khim.*, 36, 1966, p. 1505.

(*Laboratoire de Recherche de Chimie organique*
et *Laboratoire de Spectrographie, E. N. S. C. P.*,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phényl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 érythro et thréo.* Note (*) de MM. **Georges Gros**, **Louis Giral**, Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse des phényl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 thréo et érythro a été effectuée en faisant agir divers organométalliques sur les cétols correspondants. La stéréosélectivité particulièrement élevée observée au cours de ces réactions se justifie à partir de la structure du cétol.

Dans le cadre d'une étude sur la liaison entre la transposition pinacolique et l'isomérisation de cétone en cétone [1], nous nous sommes intéressés aux phényl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 thréo et érythro. Ces glycols pouvaient être obtenus dans l'action d'un organométallique (R'Z) sur les cétols (I).



Les diastéréoisomères formés de façon prépondérante dans ce type de réaction peuvent être théoriquement prévus à partir de règles empiriques [2]. Cependant les difficultés rencontrées dans un certain nombre de cas [3] pour choisir correctement les conditions opératoires conduisant à volonté à l'un ou l'autre des diastéréoisomères nous ont amenés à examiner l'action des divers organométalliques R'Z sur les cétols (I). Nos résultats sont rassemblés ci-dessous dans le tableau I.

(L'hydroxy-1 cyclohexyl-1) éthyl-méthyl-cétone (I-A) [2.4-dinitrophénylhydrazone-(D.N.P.)-F 126°)] et l'(hydroxy-1 cyclohexyl-1) éthyl-phénylcétone (I-B) qui n'était pas décrite dans la littérature (2.4-D.N.P., F 199°) ont été synthétisées avec des rendements de 50 % par action de l'organomagnésien convenable sur la cyanhydrine de la méthylcyclohexylcétone préalablement bloquée par le dihydro-2.3 pyranne [4].

L'identification des phényl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 (II) thréo et érythro a été effectuée de la façon suivante. Par action du phényllithium sur (I-A) on obtient après recristallisations successives dans le mélange éther-éther de pétrole un diol F 70° dont les caractéristiques spectrales sont :

Spectres R.M.N. [9] : $\delta(CH_3) = 1{,}08.10^{-6}$ (*s*); $\delta(CH_3) = 1{,}65.10^{-6}$ (*s*).

Spectres infrarouges : $\nu_{OH}(CCl_4)$ 3 615-3 575; $\nu_{OH} = 35\ cm^{-1}$.

Par hydrogénation du noyau aromatique par le rhodium sur alumine à 5 % sous faible pression [5] ce glycol donne le dicyclohexyl-2.3 butanediol-2.3 (*dl*) F 107° que nous avons préparé par ailleurs selon la technique

décrite dans la littérature ([5]). Nous avons donc attribué au diol F 70° la configuration thréo.

TABLEAU I.

Cétol.	R'Z.	Solvant.	*t*.	Rdt %.	Érythro %.	Thréo %.
(I *a*)	C_6H_5Li	Éther	2	20	2	98
	C_6H_5Li	»	5	40	2	98
	C_6H_5MgBr	»	48	0	–	–
	C_6H_5MgBr	Benzène	5	0	–	–
(I *b*)	CH_3Li	Éther	2	90	98	2
	CH_3Li	»	5	93	98	2
	CH_3MgBr	»	5	95	96	4
	CH_3MgI	»	5	50	89	11

t : temps de réaction en heures; Rdt : rendement.

L'action du méthyl-lithium sur (I-B) fournit par contre un glycol F 87° (éther-éther de pétrole) dont les caractéristiques spectrales sont :

Spectres R.M.N. : $\delta(CH_3) = 1{,}15.10^{-6}$ (*s*); $\delta(CH_3) = 1{,}63.10^{-6}$ (*s*).

Spectres infrarouges : $\nu_{OH}(CCl_4)$ 3 612-3 563; $\nu_{OH} = 49$ cm^{-1}.

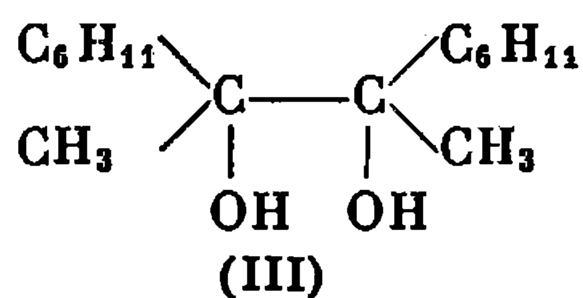
Après hydrogénation dans les conditions indiquées plus haut ce composé est transformé en dicyclohexyl-2.3 butanediol-2.3 (méso) F 127° que nous avons identifié par comparaison avec un échantillon synthétisé indépendamment selon ([5]). Cette détermination de la configuration des diols F 70 et 87° est en accord avec les amplitudes des liaisons hydrogène intermoléculaires observées en infrarouge. Les valeurs de $\Delta\nu$ mesurées vont en effet dans le sens qu'on peut prévoir en tenant compte des interactions stériques qui interviennent dans ces composés.

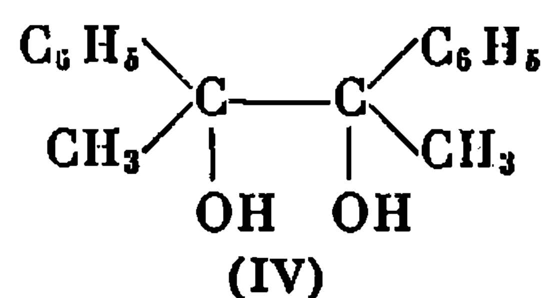
L'analyse des mélanges de diastéréoisomères a été effectuée par spectrographie infrarouge en utilisant les bandes d'absorption à 934 et 925 cm^{-1} situées en dehors des zones d'absorption du tétrachlorure de carbone utilisé comme solvant. Ces bandes ont des intensités différentes pour chacun des diastéréoisomères.

Les résultats reportés dans le tableau I montrent que sauf avec (I-A) pour lequel l'addition du bromure de phényl-magnésium ne s'effectue pas, on obtient dans tous les cas, avec un rendement convenable, le diastéréoisomère logiquement attendu à partir du modèle cyclique de Cram appliqué aux cétols (I-A) et (I-B) ([2]).

La stéréosélectivité remarquable qui apparaît lors de l'addition des organo-métalliques aux cétols (I-A) et (I-B) est nettement supérieure à celle observée avec des cétols analogues [([2]), ([3]), ([5]), ([6])]. Cette différence paraît facilement justifiable. Dans le cas de la synthèse du dicyclohexyl-2.3 butanediol-2.3 (méso et *dl*) (III) à partir de l'(hydroxy-1 cyclohexyl-1) éthyl-cyclohexyl-cétone (I, $R = C_6H_{11}$) ([5]) le groupement cyclohexyle porté par le carbone du carbonyle gêne considérablement l'approche de l'organo-métallique R'Z. Les interactions qui en résultent doivent

diminuer la stéréosélectivité comme cela a été signalé pour d'autres cas par G. T. Karabatsos [7].





Par contre avec l'(hydroxy-1 phényl-1) éthyl-phényl-cétone utilisée pour préparer les diphényl-2.3 butanediol-2.3 (méso et *dl*) (IV) [(2), (3), (6)] le groupement phényl situé sur le carbone en α du carbonyle doit conduire à une compétition entre le mécanisme cyclique (2) et le mécanisme polaire (8) ce qui modifie la stéréosélectivité suivant la nature du réactif R'Z. C'est ainsi que lorsqu'on utilise le méthyl-lithium on a un rapport de formation : méso/*dl* = 11/1 alors qu'avec le bromure de méthyl-magnésium ce rapport devient 3/1. L'addition des mêmes réactifs au cétol (I-B) ne fait apparaître que peu de variations du rapport des diastéréoisomères formés (*voir* tableau I). Ceci est logique étant donné qu'avec le cétol (I-B), l'absence de groupement phényl sur le carbone en α du carbonyle élimine la compétition signalée plus haut au profit du mécanisme cyclique. Il ressort également du tableau I que l'ordre de stéréosélectivité selon l'organométallique utilisé est bien en accord avec les résultats déjà observés dans ce type d'addition [(3), (6)] et que le temps de réaction n'influe pas sur la composition du mélange de diastéréoisomères obtenu.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) G. Gros, L. Giral, G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1097 et 265, série C, 1967, p. 203.

(2) D. J. Cram et K. R. Kopecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2748.

(3) J. H. Stocker, P. Sidisunthorn, B. M. Benjamin et C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3913.

(4) I. Elphimoff-Felkin et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1047.

(5) J. H. Stocker, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3593.

(6) D. J. Cram et D. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.

(7) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1367.

(8) J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 112.

(9) Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrophotomètre « Leitz » modèle 3 G (réseau 3). Les spectres R. M. N. ont été mesurés au Laboratoire R. M. N. de la Faculté des Sciences de Montpellier au moyen d'un appareil « Varian A 60 » opérant à la fréquence de 60 Mc.

(Laboratoire d'Études des Intermédiaires réactionnels et des Mécanismes des réactions, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiel de l'électrode à trioxyde de rhénium stœchiométrique en milieu acide.* Note (*) de MM. **Pierre Chartier** et **Régis Poisson**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que le potentiel d'une électrode de trioxyde de rhénium stœchiométrique ReO_3 varie linéairement avec le pH entre 1 et 3 et est indépendant de la concentration en ions perrhénates. Une interprétation est donnée.

Le trioxyde de rhénium, ReO_3, peut être obtenu très pur par transport chimique en phase vapeur à partir de l'oxyde issu de la réduction de Re_2O_7 par le dioxanne ([1]). Ce dernier contiendrait en effet, toujours, certaines quantités de ReO_2 et sa composition moyenne correspond à des formules [([2]), ([3]), ([4])] allant de $ReO_{2,950}$ à $ReO_{2,962}$. C'est sur un oxyde de ce type qu'ont été faits les travaux antérieurs de J. P. King et J. W. Cobble sur le couple électrochimique ReO_3/ReO_4^- en milieu acide et alcalin.

Au contraire, ReO_3 obtenu par transport chimique, est rigoureusement stœchiométrique dans les limites de précision des analyses (0,2 %). Sur ce dernier, contrairement aux auteurs précédents, nous avons observé que ReO_3 stœchiométrique donne une électrode à poudre dont le potentiel rédox est indépendant de l'activité en ions perrhénates à pH donné dans le système ReO_3/ReO_4^-.

Par contre, le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le pH que la solution contienne ou non des ions ReO_4^- comme le montre l'étude de la cellule galvanique, à 25°C :



$$Pt/Hg/Hg_2Cl_2,\ KCl\ sat.//HClO_4/ReO_3/Pt.$$

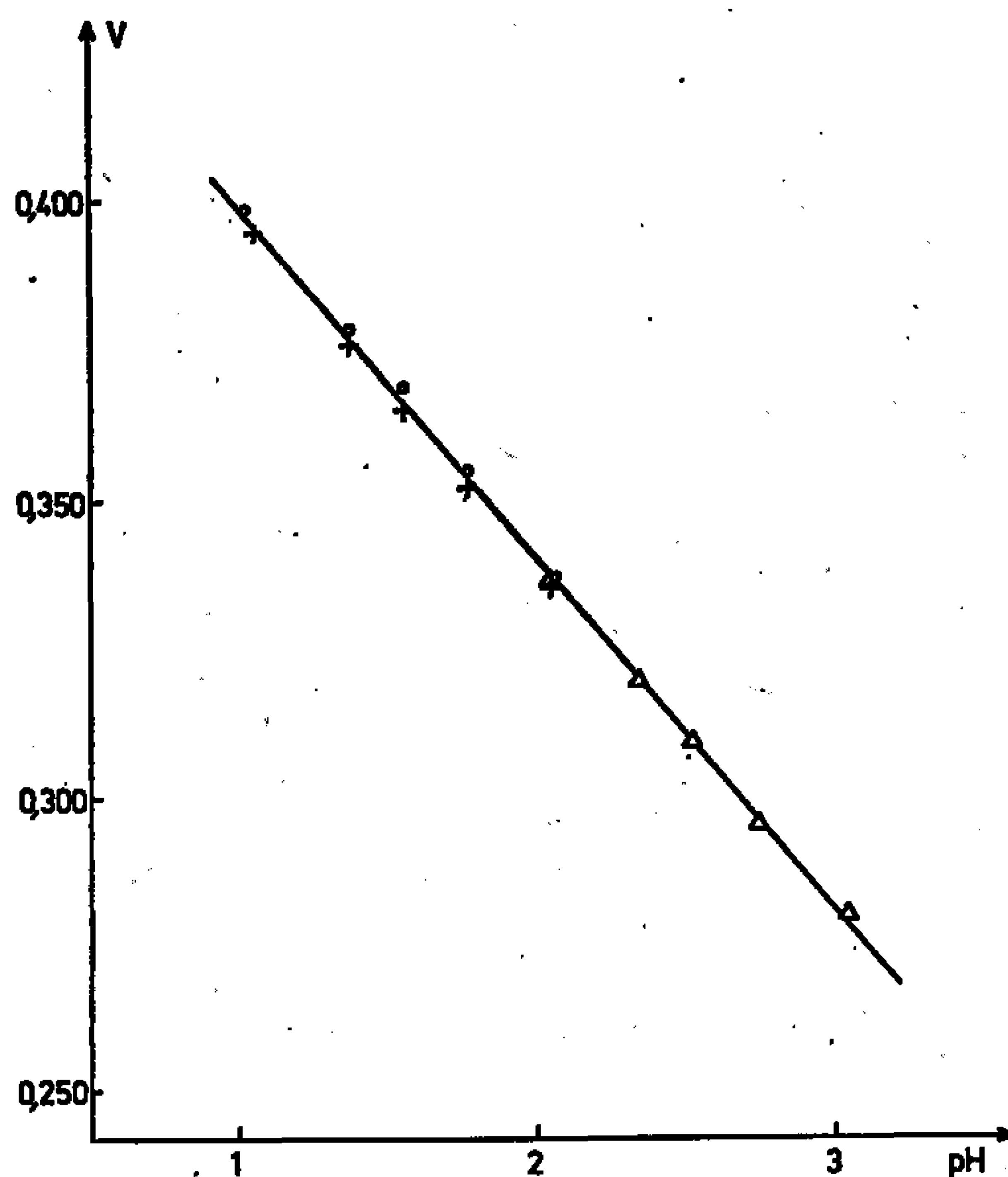
Dans le domaine de pH donné (1 à 3) nous obtenons des équilibres, rapides, reproductibles et stables pendant un temps très long atteignant au moins 24 h.

Par ailleurs, nous avons préparé du ReO_3 par une méthode nouvelle, déjà utilisée au laboratoire ([5]) et que nous avons étudiée de façon systématique, qui consiste à oxyder du rhénium métallique en poudre sous pression partielle d'oxygène. On obtient ainsi des grains de rhénium entourés de ReO_3 très pur. Une étude analogue à la précédente faite sur cet oxyde nous a donné les mêmes résultats qu'avec la poudre de ReO_3 préparée par la méthode de transport chimique placée, soit sur plaque de platine, soit sur plaque de rhénium très pur. Dans tous les cas, les

résultats sont identiques : variation linéaire du potentiel en fonction du pH seulement (*voir* la figure). Ceci nous permet de tirer des conclusions nouvelles :

Le fait que sur support de rhénium métallique nous ayons les mêmes résultats que sur support de platine nous conduit à penser qu'il n'y a pas d'échange de cations entre Re et ReO_3.

En appliquant la méthode des moindres carrés sur une série d'échantillons de provenances différentes et dans des conditions variables, nous obtenons



Potentiel de l'électrode
par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
(△, ReO_3 avec ReO_4^-; +, ReO_3 sans ReO_4^-; ○, ReO_3 (Re) sans ReO_4^-.)

la droite qui représente la variation du potentiel d'électrode du système ReO_3/H^+ :

$$U_h = 0,457 - 0,0585\,\text{pH} \quad (\text{V/ENH}).$$

Le calcul donne une précision de 0,4 % sur la valeur de U_h à pH 0 et de 0,2 % sur celle de la pente. Cette dernière est très voisine de 0,0592 V, valeur théorique à 25°C. La valeur expérimentale du potentiel à pH 0 est différente de celle des potentiels normaux des systèmes ReO_2/ReO_3 (+ 0,399 V), Re_2O_3/ReO_3 (+ 0,391 V) et Re/ReO_3 (+ 0,309) calculés à partir des données de la littérature.

Le potentiel de l'électrode à trioxyde de rhénium n'étant pas déterminé par un couple oxydoréducteur homogène ou hétérogène du rhénium, sa grandeur et sa variation en fonction du pH ne peuvent être interprétées

que selon la théorie générale de K. J. Vetter ([6]) des électrodes constituées par des composés non stœchiométriques, doués d'une bonne conductibilité électronique. Dans le cas du trioxyde de rhénium pur exempt de traces de ReO_2 par exemple, il faut supposer que celui-ci est susceptible de subir de légers écarts à la stœchiométrie autour de la composition idéale ReO_3.

Dans le cas général d'un oxyde conducteur MeO_n non stœchiométrique en équilibre avec l'électrolyte seul et en absence d'ions métalliques dans la solution, le potentiel d'électrode rapporté à l'électrode normale à hydrogène est donné selon K. J. Vetter par l'équation

$$U_h = 1,227 + \frac{1}{2F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - 0,059\,\mathrm{pH}.$$

Dans cette équation, $\Delta G(n)$ représente l'enthalpie libre de formation de l'oxyde MeO_n dans un domaine de phase homogène où $\Delta G(n)$ est une fonction de n. Dans le cas du trioxyde de rhénium, il vient

$$\frac{d\Delta G(n)}{dn} = -35,51 \pm 0,15\ \text{kcal/degré d'oxydation à } n = 3.$$

Ce résultat signifie qu'une variation très petite Δn du degré d'oxydation du trioxyde autour de la composition ReO_3 est accompagnée, en première approximation, d'un changement d'enthalpie libre de formation de $-35,51\,\Delta n$ kcal. Ce résultat nouveau, peut être envisagé comme un contrôle de la stœchiométrie de ReO_3 et même sans doute de l'absence de traces de ReO_2.

La fonction $\Delta G(n)$ pourrait être déterminée au moyen de mesures analogues effectuées sur des échantillons ReO_3 partiellement réduits, donc pour n inférieur à 3, mais en phase homogène, c'est-à-dire en l'absence de ReO_2 à titre d'impuretés.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) A. Ferretti, D. B. Rogers et J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 2007.
([2]) H. Nechamkin, A. N. Kurtz et C. F. Hiskey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2828.
([3]) H. Smith Broadrent et W. J. Bartley, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2345.
([4]) J. P. King et J. W. Cobble, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1559.
([5]) P. Gibart, Communication privée.
([6]) K. J. Vetter, *Z. Electrochemie*, 66, 1962, p. 577.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences,*
1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tracé et analyse d'une courbe représentant les variations du coefficient de viscosité d'un liquide visqueux en couches de faible épaisseur, entre* 50 *et* 2 μ ([1]). Note (*) de M. **André Marcelin**, présentée par M. Francis Perrin.

La mise au point des conditions d'emploi de l'instrument, ainsi que divers perfectionnements qui lui ont été apportés, permettent de procéder à des mesures précises, et d'obtenir des courbes dont les tracés s'interprètent en admettant qu'une couche de molécules bloquées, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns ([1]), adhère à chacune des deux parois du calibre conique. Ces couches bloquées correspondent au « film liquide minimal » que mes frictiogrammes mettaient en évidence ([2]); toutefois on verra qu'à proprement parler elles ne peuvent être considérées comme liquides, et que leur épaisseur est variable en fonction de divers paramètres.

La courbe représentant les variations du coefficient de viscosité d'un liquide visqueux en couches minces, esquissée dans l'une de mes précédentes Notes ([3]) est aujourd'hui tracée avec précision (*fig.* 1); son aspect, qui au premier abord surprend, s'interprète aisément en admettant qu'une couche de molécules bloquées, qui peut être stratifiée (elle l'est certainement dans le cas de l'acide palmitique adhérent au verre) dont l'épaisseur de l'ordre de quelques microns, adhère aux parois, et qu'un glissement s'amorce dans cette couche bloquée dès que la force de cisaillement résultant de la réduction progressive de l'épaisseur du film atteint une valeur suffisamment élevée; ce glissement a pour conséquence une chute également progressive du coefficient de viscosité apparent, chute qui dépasse 50 % de sa valeur normale lorsque l'épaisseur du film est réduite à 2,5 μ.

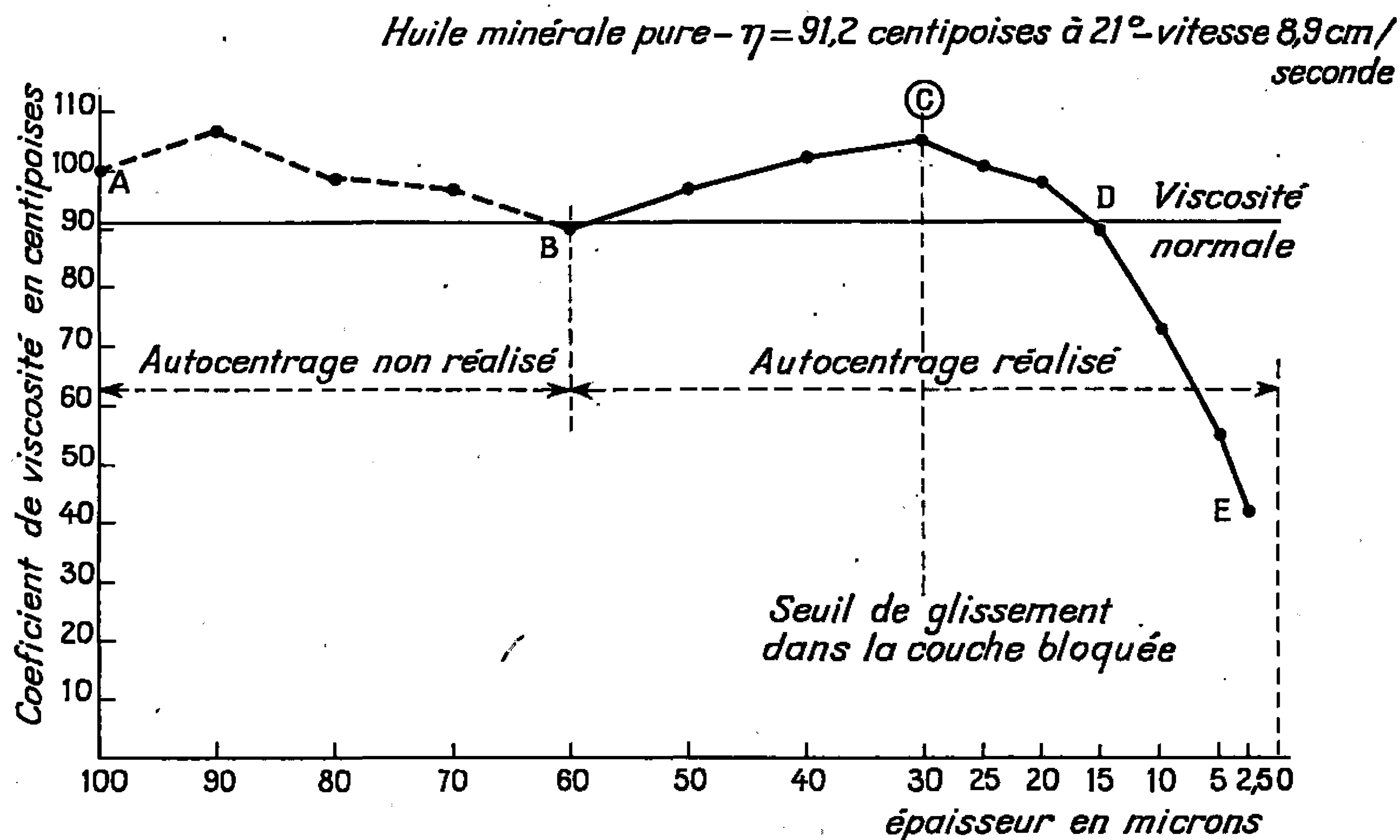
Il se confirme que le coefficient de viscosité s'élève *en dessus* de sa valeur considérée comme normale, *avant* que ne s'amorce cette chute, mais à un niveau moins élevé que j'avais cru le constater, de sorte qu'il n'est plus nécessaire d'en rechercher la cause dans l'éventuelle formation d'une « autosuspension »; on verra que cette surélévation du coefficient de viscosité s'explique très simplement, et qu'on en déduit la connaissance de l'épaisseur de la couche bloquée.

Bref, la couche bloquée est responsable du comportement « anormal », « non newtonien » des liquides visqueux en couches de faible épaisseur ([4]); cela n'est pas pour nous surprendre : Reportons-nous en effet à la théorie complète de l'écoulement des liquides visqueux développée par P. Langevin et publiée par J. Duclaux ([5]). Il y est expressément spécifié que la théorie n'est valable qu'à la condition qu'aucun glissement ne se produise au niveau des surfaces, et que la non-concordance de la théorie avec l'expérience résulterait (je cite) : « de ce que le frottement dépend d'une autre variable que le gradient, ou bien qu'il se produit un glissement à la paroi, ou au contraire une adhérence sur une certaine épaisseur ».

Les mêmes réserves appliquées aux granules s'appliquent à la théorie d'Einstein sur les suspensions (6).

Perfectionnements et emploi du microviscosimètre. — L'instrument a fait l'objet de divers perfectionnements, mais c'est principalement à la mise au point des conditions de son emploi que nous devons d'obtenir dorénavant d'excellentes courbes, reproductibles; cinq points sont à retenir :

1° *L'étalonnage du fil de torsion* est précis et s'obtient directement sur l'appareil même, en substituant au couple cône-bague un pivot essentiellement constitué par une aiguille.



2° *Le précentrage mécanique* qui précède l'autocentrage a une grande importance; on le réalise de la façon suivante :

Le cône et la bague ayant été essuyés à sec, on fait coïncider le plan inférieur du tronc de cône avec le plan supérieur de la bague et l'on procède à un centrage approximatif en agissant sur deux vis micrométriques à rattrapage de jeu automatique, puis on engage le cône de quelques millimètres dans la bague; l'intersection du cône avec le plan supérieur de la bague a l'apparence d'un trait circulaire noir; on améliore le réglage de manière à ce que l'épaisseur de ce trait soit uniforme et l'on vérifie en faisant tourner la bague que le cône n'est pas entraîné; on précise le réglage de proche en proche en faisant pénétrer le cône plus profondément dans la bague.

3° *Le niveau zéro du cône à sec* s'obtient en laissant le cône s'enfoncer à fond dans la bague, celle-ci étant immobile, et en appuyant légèrement pour assurer le contact.

4° *Rotations de courte durée.* — On a remarqué que la chaleur dégagée par le moteur et par le frottement visqueux dans le calibre tend, après un certain temps, à faire diminuer le coefficient de viscosité, bien que le cône et sa bague constituent un volant thermique efficace; on évite cet inconvénient en procédant aux réglages des niveaux du cône, la bague étant immobile, et en ne la faisant tourner qu'au moment de faire une mesure, ce qui ne demande que quelques secondes; ce procédé autorise à faire tourner la bague plus vite, et à parfaire ainsi le centrage hydrodynamique.

5° *Élimination des bulles d'air.* — Lorsqu'on remonte le cône, des bulles d'air peuvent s'insinuer dans le calibre par sa partie inférieure; pour expulser ces bulles il convient, avant de procéder à une nouvelle série d'expériences, de remonter le cône très en dessus de son niveau de départ, puis de le faire redescendre rapidement jusqu'à ce niveau; l'huile qu'on injecte ainsi dans le calibre, prélevée dans la réserve dans laquelle baignent les parties supérieures du cône et de la bague, chasse vers le bas l'huile suspecte de contenir des bulles d'air.

ANALYSE D'UNE COURBE (ENTRE 50 ET 2,5 μ). — Les courbes qu'on obtient en se conformant à ces prescriptions présentent toutes le même aspect; j'ai choisi l'une d'elles (*fig.* 1) qui concerne une huile minérale pure dont le coefficient de viscosité, mesuré par les méthodes habituelles est représenté par une horizontale d'ordonnée 91,2 cP pour une température de 20°C.

De A à B, entre 100 et 60 μ l'autocentrage n'est pas encore réalisé; il l'est à partir de B; de B à C, l'épaisseur de la couche bloquée n'est plus négligeable. Si nous désignons par E l'épaisseur de l'espace intercalaire cône-bague, et par e l'épaisseur de la couche bloquée adhérente à chacune des parois, l'épaisseur réelle de la couche liquide se trouve réduite à $E - 2e$, le terme $2e$ devenant prépondérant au fur et à mesure que E diminue; il en résulte que le coefficient de viscosité se trouve surestimé puisque nous faisons intervenir dans les calculs l'épaisseur E au lieu de $E - 2e$. *Nous avons alors cette chance que cette surestimation nous permet de calculer l'épaisseur de la* couche bloquée « efficace » e; celle-ci est égale à 2 μ [7].

En C la courbe « décroche »; sous l'action d'une force de cisaillement devenue très intense, un glissement s'amorce dans la couche bloquée; en D la courbe s'infléchit; de C à D la courbe représente une viscosité apparente conditionnée à la fois par le glissement dans la couche bloquée et par la viscosité (normale) du liquide intercalaire; au-delà de D la courbe correspond vraisemblablement au seul glissement dans la couche bloquée; ce glissement serait suivi d'un coincement, si nous laissions le cône s'enfoncer à fond sous l'action de son propre poids.

En règle générale, il s'avère qu'en dessous d'une épaisseur de l'ordre de 50 μ tous les liquides visqueux : huiles minérales, huiles d'origine végé-

tale ou animale et glycérine sont anormaux, et qu'il serait anormal qu'ils ne le soient pas.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3037.

(2) *J. Chim. Phys.*, 40, 1943, p. 29.

(3) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3593.

(4) Il va de soi que ce comportement anormal ne peut être observé lorsque le coefficient de viscosité est mesuré au moyen d'un viscosimètre de Couette dans lequel l'espace intercalaire entre les cylindres concentriques est de l'ordre du milimètre, ou d'un viscosimètre dérivé du viscosimètre d'Oswald qui comporte des tubes capillaires dont le diamètre est de l'ordre du millimètre.

(5) J. Duclaux, *Viscosité*, Hermann, Paris, 1934.

(6) Einstein, *Koli. Z.*, 27, 1920, p. 137.

(7) Le mot « efficace » sous-entend que la rigidité du bloquage diminue avec l'éloignement de la surface, jusqu'à devenir imperceptible à une distance très supérieure à 2 μ. Nous serons en mesure ultérieurement de préciser ce point.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Figures tératoïdes dans des cristaux de* Cu_2O. Note (*) de MM. **Alfred Goltzené**, **Claude Schwab** et **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude au microscope optique de polycristaux et de certains monocristaux de Cu_2O, obtenus par oxydation à haute température, a mis en évidence la présence d'« inclusions » qui se sont révélées être des cavités de forme géométrique singulière. On discute quelques possibilités de mécanismes de formation de ces figures « tératoïdes ».

Une méthode de préparation des lames polycristallines de Cu_2O utilisées dans ce laboratoire a été décrite précédemment ([1]). Dans ces lames, on peut également choisir et découper des monocristaux. Cette méthode permet de préparer des lames de très bonne qualité optique, usuellement employées pour les études spectroscopiques.

En vue de l'étude de la recristallisation qui se produit au cours de l'oxydation du cuivre à haute température, nous oxydons dans des conditions analogues, en opérant à 1050°C et à l'air.

Afin de mettre en évidence les contours des différents cristallites, les blocs de Cu_2O sont doucis en surface et attaqués à l'acide nitrique dilué. De même une coupe perpendiculaire à la surface après un traitement identique, révèle l'épaisseur des cristallites. On observe également sur cette tranche une zone poreuse comportant des cavités visibles à l'œil nu. Elle peut être supprimée en découpant le cristal en deux suivant cette zone qui est éliminée ensuite par abrasion. En vue de l'observation optique, les échantillons polycristallins ou monocristallins sont polis à la pâte à diamant. On obtient ainsi des lames rouges souvent très transparentes.

Cependant dans certaines de ces lames, on a pu observer à l'œil nu des inclusions de formes remarquables que nous proposons d'appeler « figures tératoïdes ». Au microscope, on distingue, à côté de ces inclusions particulièrement grandes, d'autres, plus petites et plus nombreuses (*fig.* 1 et 2). Ces formes apparaissent en même temps que les grandes « figures tératoïdes », mais sont moins nombreuses au voisinage de ces dernières. Enfin il y a une accummulation des figures tératoïdes le long des joints de grains (*fig.* 3).

Les figures tétratoïdes sont manifestement orientées suivant des directions privilégiées. Seule, une relation entre la symétrie de ces figures et l'axe perpendiculaire à la surface a pu être confirmée par l'orientation des lames monocristallines par diagramme de Laue en retour; Mlle M. Haeringer a réalisé l'orientation des cristaux aux rayons X.

Ces figures étant en général noires, on pourrait s'attendre à la présence d'inclusions d'impuretés, de cuivre ou de CuO ([2]). On sait que des inclusions ont des formes analogues dans le germanium ou le silicium [([3]), ([4])].

Or, dans le cas de Cu_2O on constate, en sectionnant une « inclusion », que celle-ci est creuse comme le sont les cavités de la zone poreuse centrale de la lame initiale décrite ci-dessus. Les figures tératoïdes sont opaques à cause du grand indice de réfraction de Cu_2O ($n = 2{,}8$) [5] : il y a réflexion

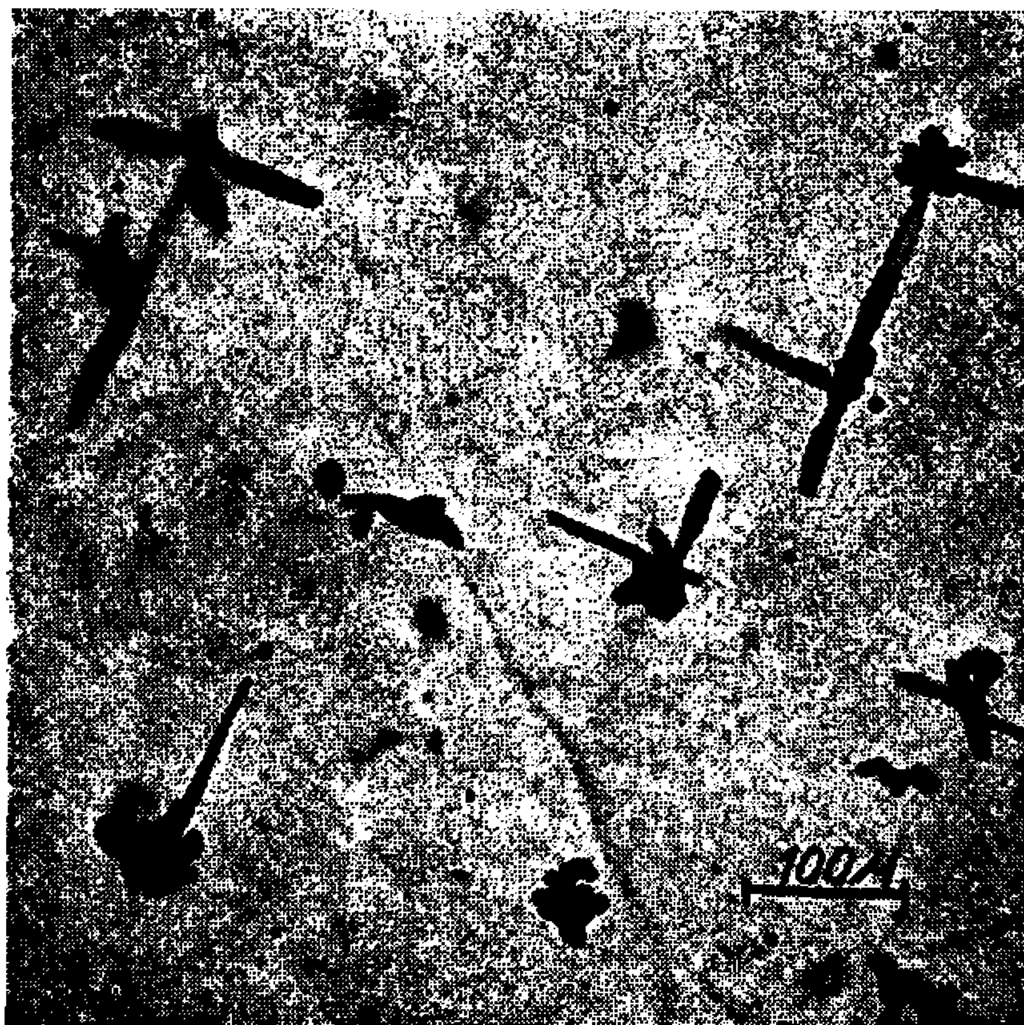


Fig. 1. — Figures tératoïdes observées dans un monocristal de Cu_2O suivant une direction proche de (110).



Fig. 2. — Figures tératoïdes observées dans un monocristal de Cu_2O suivant une direction proche de (111).

totale sur l'interface Cu_2O-cavité. Toutefois certaines parties de ces figures favorablement orientées par rapport au faisceau incident sont transparentes (*fig.* 1). Certaines montrent également un miroitement, réflexion spéculaire sur une facette favorablement orientée (*fig.* 4). Par ailleurs on remarque que les figures tératoïdes ont souvent des formes ressemblant aux cristaux de Cu_2O obtenus par voie humide.

Il paraît certain que les figures tératoïdes sont des « cristaux négatifs » ([6]). Ce sont des accummulations de lacunes ou des inclusions gazeuses ayant pris des formes cristallines ayant des directions de croissance privilégiées. Elles présentent des analogies avec des figures de décoration creuses des dislocations ([7]).

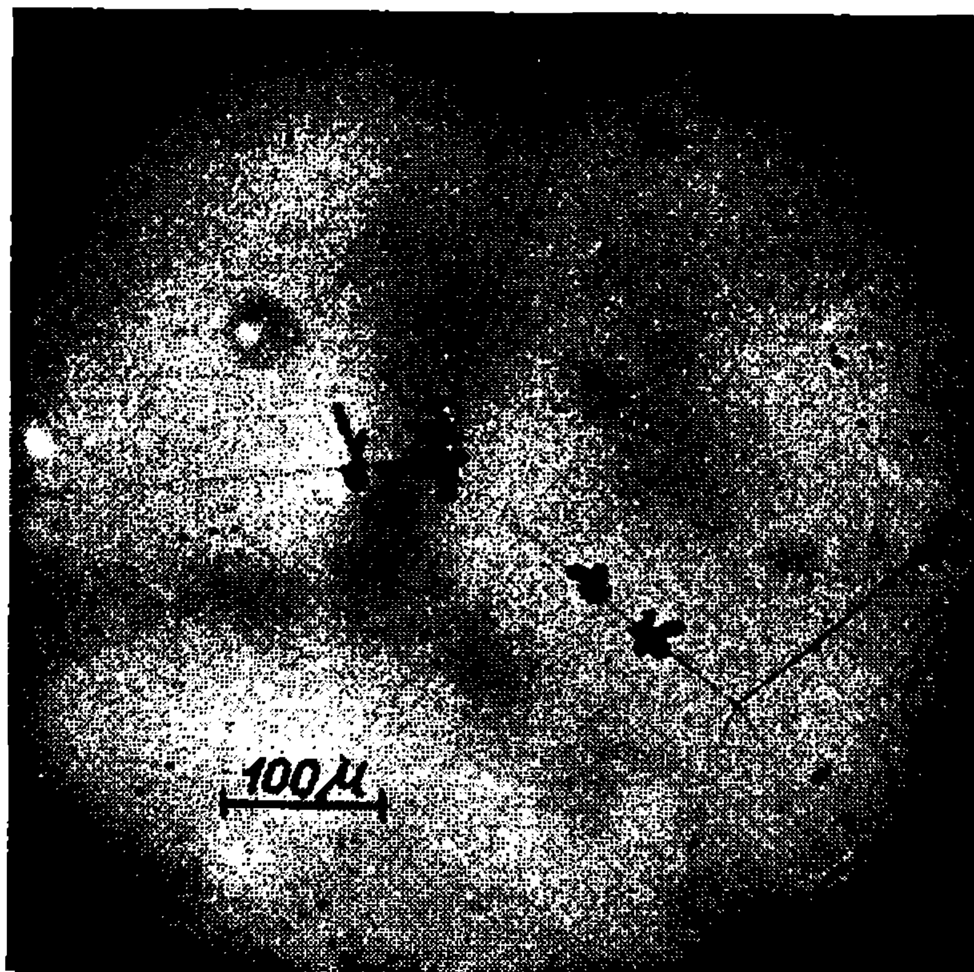


Fig. 3. — Cavités observées le long des joints de grains d'un polycristal.

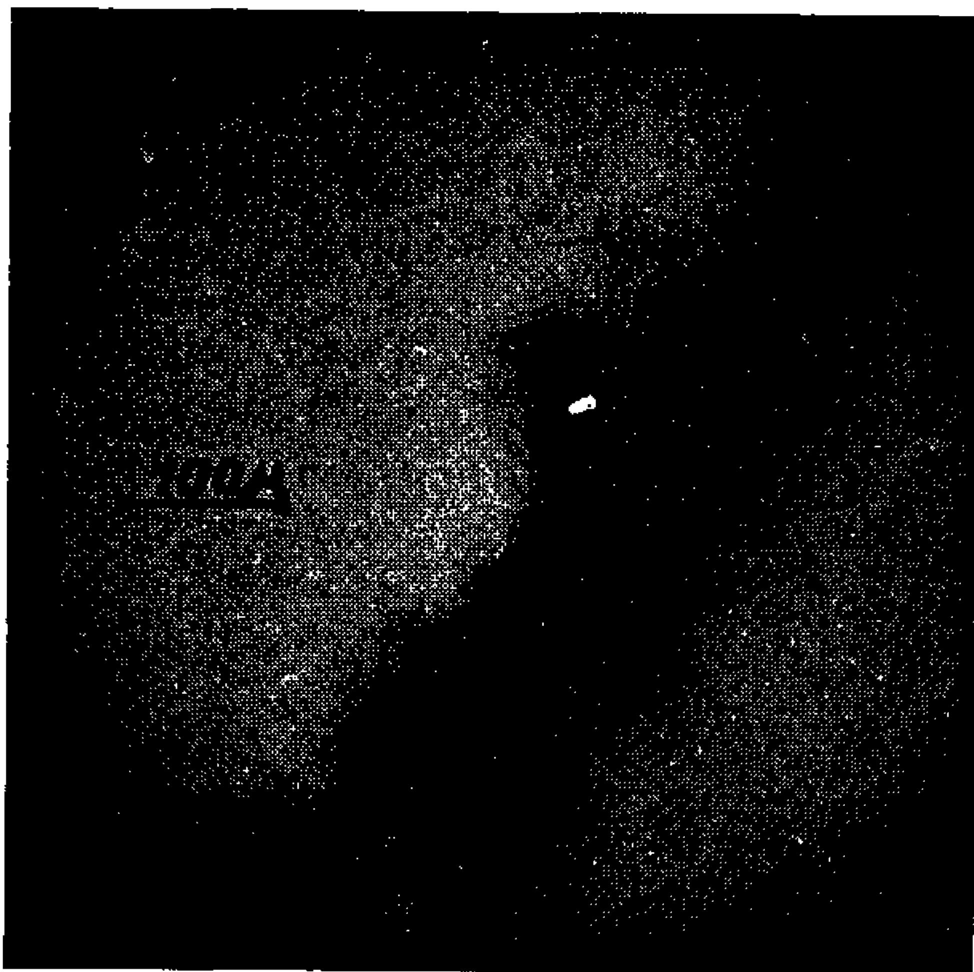


Fig. 4. — Réflexion sur une facette de figure tératoïde.

Les figures tératoïdes ne sont pas stables. Un recuit prolongé à la température de l'oxydation les fait disparaître. La cinétique de ce phénomène n'a pas encore été étudiée.

Discussion. — Les porcs de la zone centrale formés lors de l'oxydation à haute température n'ont pas des formes cristallines, mais des formes quasi sphériques. Il peut paraître surprenant que dans le même réseau d'autres cavités ayant des formes présentant une symétrie cristalline puissent se former. Deux processus principaux peuvent être envisagés sur la création des figures tératoïdes.

— Lors de l'oxydation de la lame de cuivre, des vides pourraient être créés entre les germes de nucléation pendant la croissance de l'oxyde ([8]). D'autre part, une partie des cavités créées sur les limites des cristallites de cuivre peut rester incluse dans les cristaux de Cu_2O et une autre partie se place sur les joints entre les cristaux de Cu_2O.

— Les figures tératoïdes pourraient se former dans le cristal par coalescence des lacunes du réseau. Cette coalescence pourrait être favorisée par la présence des dislocations dont les formes tératoïdes formeraient des « autodécorations ». En particulier les branches fines pourraient se former autour de dislocations hélicoïdales.

Il se pourrait que cet effet soit en rapport avec le caractère non stœchiométrique bien connu de Cu_2O. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) M. GROSMANN, *J. Chim. Phys.*, 10, 1965, p. 1129.
([2]) W. P. JUSÉ et B. W. KURTSCHATOW, *Phys. Z. d. Sowjeiunion*, 2, 1932, p. 453.
([3]) M. BERTH, Document C. N. E. T. P. C. M.-571, 1960.
([4]) L. FIERMANS et J. VENNIK, *Phys. Stat. Sol.*, 12, 1965, p. 277, 21, 1967, p. 627, 22, 1967, p. 463.
([5]) J. B. GRUN, *Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 439.
([6]) G. FRIEDEL, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 48, 1925, p. 6 et 9.
([7]) S. AMELINCKX, W. MAENHOUT-VAN DER VORST et W. DEKEYSER, *Acta Metall.* 7, 1959, p. 8.
([8]) J. BÉNARD, *Oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, I, 1964, p. 76.

(Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, associé au C.N.R.S., Institut de Physique, Université de Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions éthyliques d'iodure de cadmium.* Note (*) de M. HENRY BRUSSET et Mme JEANNE GARCIN, présentée par M. Paul Pascal.

Des précisions sont apportées sur l'état d'ionisation de l'iodure de cadmium en solution dans l'éthanol. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la concentration des solutions et de la teneur en eau de l'éthanol utilisé.

Les solutions éthyliques d'iodure de cadmium ont déjà fait l'objet de quelques études [(1) à (5)], mais les conclusions auxquelles elles ont conduit leurs auteurs ne concordent pas toujours. De plus, le rôle de l'eau présente à l'état de traces n'a pas été suffisamment mis en évidence.

Nous avons donc repris l'étude des solutions éthyliques d'iodure de cadmium dans un domaine de concentration compris entre 10^{-6} et 1 mole/dm^3, domaine plus étendu que ceux ayant fait l'objet des études antérieures. Nous avons effectué cette étude en utilisant deux méthodes différentes : spectrophotométrie d'absorption et conductimétrie et deux alcools différents : éthanol commercial « absolu » (de teneur en eau moyenne 0,3 %) et éthanol « absolu » purifié (6) de teneur en eau inférieure à 0,03 % et de conductibilité inférieure à $1.10^{-7}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

1. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE. — L'observation des spectres d'absorption des solutions éthyliques d'iodure de cadmium de concentration variant entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/dm^3 montre que pour les domaines de concentration extrêmes, soit pour des concentrations comprises entre 10^{-6} et 5.10^{-6} mole/dm^3 d'une part, et entre 5.10^{-5} et 5.10^{-3} mole/dm^3 d'autre part, la bande d'absorption présente un maximum situé respectivement à 217 et 241 mμ. L'augmentation de la teneur en eau de l'alcool n'a aucune influence sur la position de ce dernier maximum, mais elle déplace le précédent vers les grandes longueurs d'onde et reporte la limite supérieure du domaine correspondant vers les concentrations plus élevées comme le montrent les figures 1 et 1 *bis*.

Dans le domaine de concentration intermédiaire, compris entre 5.10^{-6} et 5.10^{-5} mole/dm^3, la position du maximum d'absorption varie avec la concentration de la solution sauf pour un très petit domaine compris entre 10^{-5} et 3.10^{-5} mole/dm^3 où il se stabilise vers 239 mμ. L'augmentation de la teneur en eau provoque un déplacement de ce maximum vers les courtes longueurs d'onde. Corrélativement, l'étendue de ce domaine tend à se déplacer vers les concentrations plus élevées.

En outre, dans les divers domaines de concentration caractérisés par la longueur d'onde stable du maximum d'absorption, les solutions obéissent à la loi de Beer-Lambert.

Les coefficients d'extinction déterminés ont des valeurs sensiblement égales pour les diverses espèces caractérisées optiquement, et de l'ordre de 13 000.

2. Étude conductimétrique. — L'étude conductimétrique des solutions éthyliques d'iodure de cadmium a été effectuée dans un domaine de concentration compris entre 10^{-6} et 1 mole/dm^3. La conductibilité et la conductibilité équivalente ont été calculées à partir des résistances

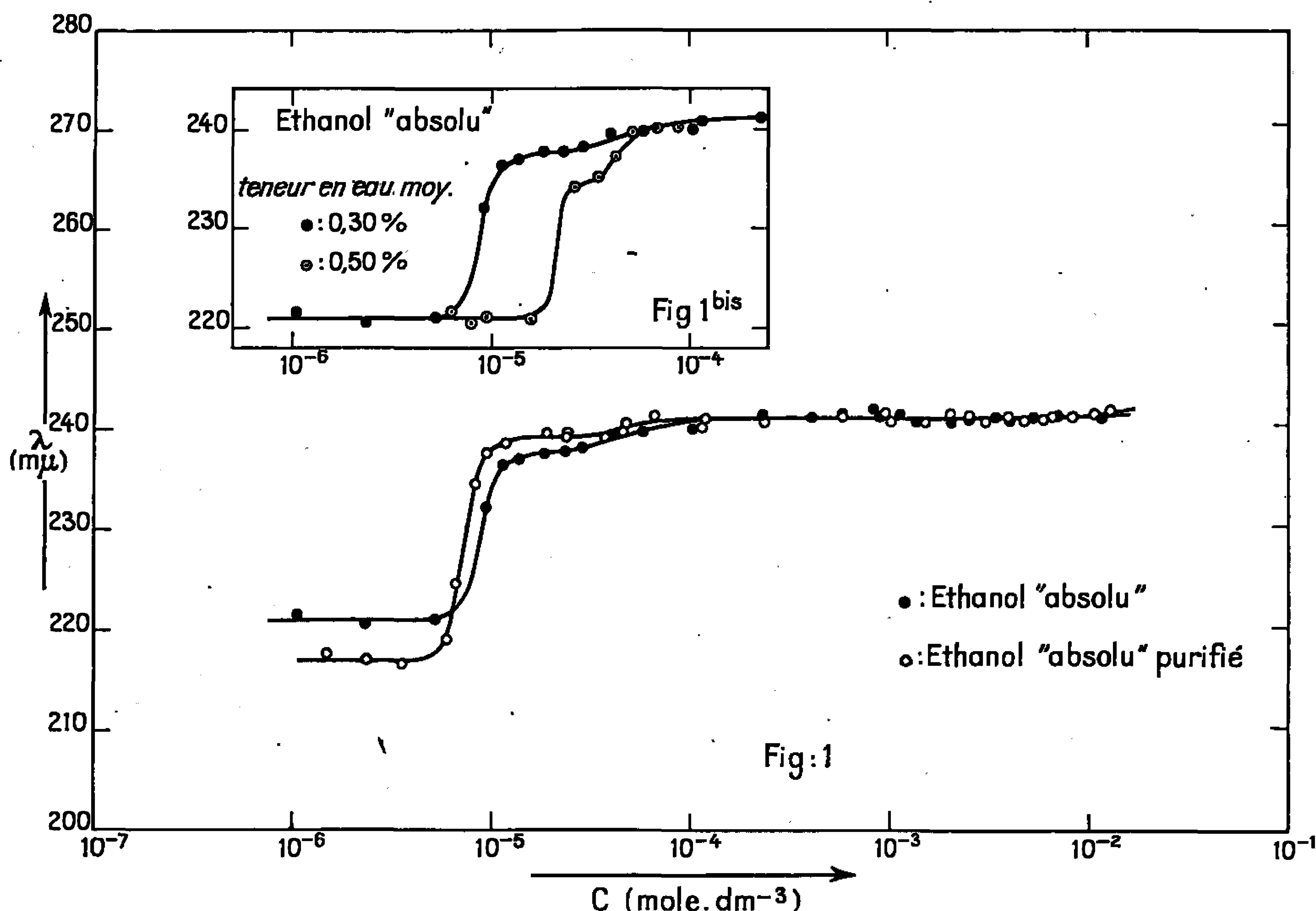


Fig. 1. — Variation, en fonction de la concentration, de la longueur d'onde du maximum d'absorption des solutions d'iodure de cadmium dane l'éthanol.

mesurées en utilisant les relations classiques et en prenant soin d'effectuer la correction de solvant.

Les courbes de variation de la conductibilité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration ont dans l'ensemble l'allure de celle d'un électrolyte faible; cependant elles s'en distinguent par la présence d'un maximum relatif dans la région des fortes dilutions. On a également considéré la variation de la conductibilité; en raison de l'étendue du domaine de concentration étudié et du domaine de variation de la conductibilité, on a représenté en fait la variation de $\log \chi = f(\log c)$ (*fig.* 2). Dans l'ensemble la conductibilité croît avec la concentration, à l'exception toutefois, dans le domaine des solutions diluées, d'une région où la courbe présente, d'une part un minimum relatif pour une concentration voisine de 5.10^{-6} mole/dm^3 et d'autre part, un palier caractéristique d'une conductibilité stationnaire observée pour des concentrations comprises

entre 2,5.10^{-5} et 10^{-4} mole/dm³. Puis, lorsque la concentration est supérieure à 10^{-4} mole/dm³, il apparaît trois domaines distincts dans chacun desquels le logarithme de la conductibilité croît de manière sensiblement linéaire avec le logarithme de la concentration.

Dans le domaine des fortes dilutions, soit pour des concentrations inférieures à 5.10^{-6} mole/dm³, on observe des différences entre solutions

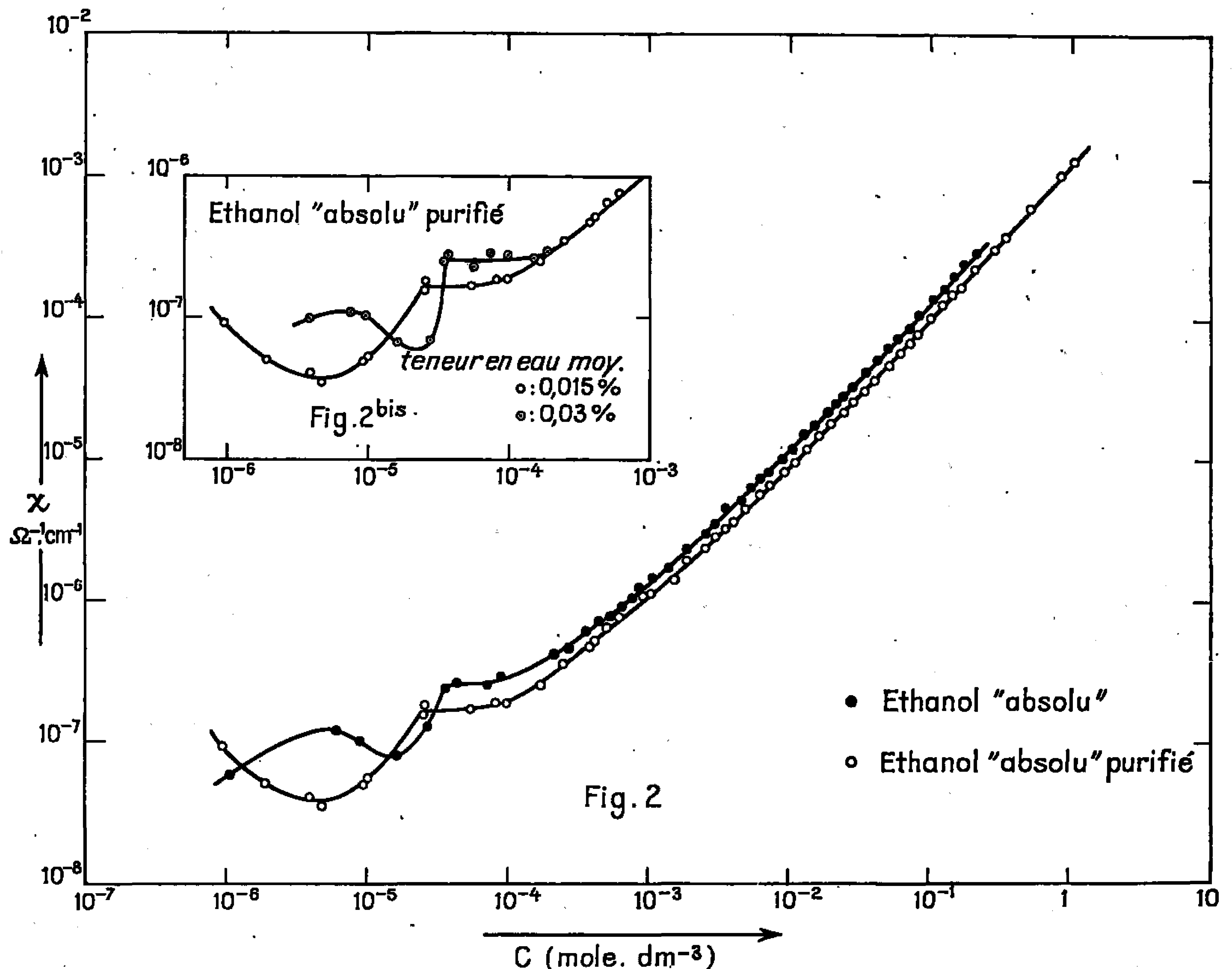


Fig. 2 — Variation, en fonction de la concentration, de la conductibilité des solutions d'iodure de cadmium dans l'éthanol.

dans l'éthanol commercial « absolu » et dans l'éthanol purifié, différences que les figures 2 et 2 *bis* mettent en évidence.

3. Composition des solutions en fonction de la concentration et de la teneur en eau. — Les résultats obtenus aussi bien au cours de l'étude spectrophotométrique que de l'étude conductimétrique montrent que les solutions concentrées (de concentration supérieure à 5.10^{-5} mole/dm³) ont un comportement analogue, pratiquement indépendant de la teneur en eau de l'éthanol utilisé lorsque celle-ci ne dépasse pas 0,5 %. Mais pour les solutions diluées on observe des différences assez sensibles.

Dans ce domaine, le maximum d'absorption observé vers 217 mμ révèle la présence d'ions I^- dans les solutions de concentration comprise entre

10^{-6} et 5.10^{-6} mole/dm³. Ces ions iodures se trouvent à l'état libre ou sous forme de paires d'ions par exemple.

En effet, la diminution de la conductibilité quand la concentration croît, de même que la position de la courbe de conductibilité équivalente par rapport à la droite d'Onsager, prouvent que même dans ce domaine l'association ionique est déjà très poussée. Pour une concentration supérieure à 5.10^{-6} mole/dm³ l'augmentation de la conductibilité avec la concentration met en évidence l'apparition d'une nouvelle espèce ionique qu'on peut identifier à CdI^{+} en raison de la position de son domaine d'existence sur la courbe de conductibilité.

Puis lorsque la concentration atteint $2,5.10^{-5}$ mole/dm³ l'apparition d'un palier sur la courbe de conductibilité caractérise l'apparition d'une espèce neutre dans les solutions.

On observe simultanément l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption avec un maximum situé vers 241 mμ, maximum attribué généralement à la forme moléculaire CdI_2 [(2), (3)]. Pourtant, le domaine de concentration pour lequel on observe ce maximum d'absorption est beaucoup plus étendu que celui correspondant au palier de la courbe de conductibilité. Ses limites, comprises entre $2,5.10^{-5}$ et 5.10^{-3} mole/dm³, coïncident, aux erreurs d'expérience près, avec celles des deux domaines consécutifs existant sur la courbe de conductibilité, le domaine des molécules neutres et le domaine d'une nouvelle espèce ionique caractérisée par une augmentation de la conductibilité, vraisemblablement un ion complexe de solvatation du type $[CdI_2(OC_2H_5)_2]^{2-}$ ou $[CdI_2(OH)_2]^{2-}$ [(2), (7)].

Enfin, les deux ruptures de pente observées sur la courbe de conductibilité lorsque la concentration augmente encore mettent en évidence l'apparition de deux nouvelles espèces ioniques, respectivement CdI_3^- et CdI_4^{2-}.

Naturellement les limites de ces différents domaines ne sont qu'approximatives car elles correspondent à des équilibres qui dépendent fortement de la teneur en eau de l'éthanol utilisé.

(*) Séance du 30 octobre 1967.

(1) G. Scheibe, *Z. Elektrochem.*, 34, 1928, p. 497.
(2) E. Lederle, *Z. Physik Chem.*, B, 10, 1930, p. 121.
(3) T. R. Griffiths et M. C. R. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1752.
(4) G. A. Lazerko et T. B. Makovskaya, *Ser. Khim.*, 42, 1958, p. 293.
(5) M. Golben, *Thèse*, University of Kentucky, 1949.
(6) H. Brusset, J. Garcin et J. Ayrault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2541.
(7) H. Meerwein, *Lieb. Ann.*, 455, 1927, p. 227.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, E. N. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e et Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure précise du moment dipolaire de quatre amines cycliques; mise en évidence de l'hydratation et de la carbonatation de ces composés.* Note de MM. **Raphaël Favier** et **Maurice Gomel**, transmise par M. Paul Pascal.

La mesure du moment dipolaire de quatre amines (pipéridine, N-méthylpipéridine, pyrrolidines, N-méthylpyrrolidine) a été effectuée en phase liquide pur, puis en solution cyclohexanique dans des conditions expérimentales rigoureuses (purification et dessiccation complète des composés, aussitôt suivies de la préparation des solutions en caisson étanche). Ces conditions permettent de parvenir à des valeurs de moments très précises et, par comparaison à des valeurs mesurées sans ces mêmes précautions, mettent en évidence l'hydratation et la carbonatation progressives de ces composés.

a. Cas des liquides purs. — Nous avons mesuré, moins de 1 h après les avoir distillées, la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la densité de quatre amines soigneusement purifiées et séchées [ainsi que l'a suggéré Wheland (1), sur sodium, en particulier]; nous avons effectué ces mêmes mesures à trois reprises, en laissant s'écouler entre chaque mesure un certain intervalle de temps. A partir de ces données expérimentales, nous avons, dans chaque cas, évalué, à partir de l'expression de Onsager (2), le moment dipolaire en phase liquide pur (*voir* tableau). De plus, nous avons soumis durant quelques instants des échantillons purs de pipéridine et de N-méthylpipéridine à un léger courant superficiel d'anhydride carbonique sec et nous avons mesuré, sur les produits ainsi traités, les nouvelles valeurs prises par la constante diélectrique, ε, l'indice de réfraction, n, la densité, d, et le moment dipolaire, μ (*voir* tableau).

On peut constater que, pour tous les composés considérés, l'indice de réfraction varie peu avec le vieillissement de l'échantillon.

De même, la densité des dérivés N-méthylés paraît assez constante; par contre, celle de la pipéridine et de la pyrrolidine croît avec le vieillissement de l'échantillon. On note aussi que la constate diélectrique de ces produits augmente très rapidement avec le temps, ce phénomène étant particulièrement marqué pour la pyrrolidine et assez faible dans le cas de la N-méthylpipéridine.

On peut enfin remarquer que, à l'exception de la pyrrolidine, une sorte de palier paraît atteint au bout de 28 h environ par les composés examinés, leur constante diélectrique paraissant alors ne plus varier de façon sensible.

Par ailleurs, la valeur calculée pour le moment dipolaire paraît peu sensible à ces variations de ε et d : on ne note qu'un faible accroissement (0,03 à 0,04 D) du moment de la pyrrolidine et de la N-méthylpyrrolidine avec le temps. Pour expliquer les variations de ε et d observées, il est

		1re mesure (après distillation).	2e mesure.	3e mesure.	4e mesure.
			(5 h)	(17 h)	(28 h)
Pyrroiidine		$\varepsilon_1 = 6,2773$	$\varepsilon_2 = 6,3491$	$\varepsilon_3 = 6,4293$	$\varepsilon_4 = 6,4411$
		$\mu_1 = 1,55$	$\mu_2 = 1,56$	$\mu_3 = 1,58$	$\mu_4 = 1,58$
		$n_1 = 1,4402$	$n_2 = 1,4402$	$n_3 = 1,4403$	$n_4 = 1,4402$
		$d_1 = 0,8530$	$d_2 = 0,8531$	$d_3 = 0,8533$	$d_4 = 0,8535$
			(5 h)	(16 h)	27 h)
N-méthylpyrrolidine		$\varepsilon_1 = 2,7320$	$\varepsilon_2 = 2,7655$	$\varepsilon_3 = 2,7974$	$\varepsilon_4 = 2,7973$
		$\mu_1 = 0,79$	$\mu_2 = 0,81$	$\mu_3 = 0,83$	$\mu_4 = 0,83$
		$n_1 = 1,4210$	$n_2 = 1,4210$	$n_3 = 1,4211$	$n_4 = 1,4211$
		$d_1 = 0,7951$	$d_2 = 0,7953$	$d_3 = 0,7954$	$d_4 = 0,7944$
			(17 h)	(21 h)	(27 h)
Pipéridine		$\varepsilon_1 = 4,1145$	$\varepsilon_2 = 4,1367$	$\varepsilon_3 = 4,1417$	$\varepsilon_4 = 4,1818$
		$\mu_1 = 1,21$	$\mu_2 = 1,21$	$\mu_3 = 1,21$	$\mu_4 = 1,21$
		$n_1 = 1,4508$	$n_2 = 1,4508$	$n_3 = 1,4508$	$n_4 = 1,4508$
		$d_1 = 0,8555$	$d_2 = 0,8556$	$d_3 = 0,8558$	$d_4 = 0,8559$
			(5 h)	(22 h)	(27 h)
N-méthylpipéridinc		$\varepsilon_1 = 2,4766$	$\varepsilon_2 = 2,4838$	$\varepsilon_3 = 2,4857$	$\varepsilon_4 = 2,4860$
		$\mu_1 = 0,65$	$\mu_2 = 0,66$	$\mu_3 = 0,66$	$\mu_4 = 0,66$
		$n_1 = 1,4353$	$n_2 = 1,4353$	$n_3 = 1,4353$	$n_4 = 1,4353$
		$d_1 = 0,8105$	$d_2 = 0,8105$	$d_3 = 0,8106$	$d_4 = 0,8106$

Le temps noté dans chaque case entre parenthèses indique le temps écoulé entre la distillation du produit et la mesure correspondante.

	Avant addition de CO_2.	Après addition de CO_2.
Pipéridine	$\varepsilon = 4,1145$	$\varepsilon = 4,4251$
	$\mu = 1,21$	$\mu = 1,26$
	$n = 1,4508$	$n = 1,4562$
	$d = 0,8555$	$d = 0,8780$
N-méthylpipéridine	$\varepsilon = 2,4766$	$\varepsilon = 2,4863$
	$\mu = 0,65$	$\mu = 0,66$
	$n = 1,4353$	$n = 1,4353$
	$d = 0,8105$	$d = 0,8115$

permis de penser à l'hydratation progressive de ces composés du fait de l'humidité atmosphérique. Mais on peut aussi invoquer la carbonatation progressive de ces produits; en effet, Pineau [(3), (4)] a déjà signalé la stabilité du carbonate formé par la pipéridine. Nous avons vérifié, à titre d'exemple, sur la pipéridine et la N-méthylpipéridine qu'une carbonatation importante de ces composés se traduisait bien par un accroissement de la densité et de la constante diélectrique de ces corps, (ainsi que, corrélativement, du moment dipolaire).

Nous pensons donc pouvoir attribuer à la fois à une légère hydratation et carbonatation des composés étudiés les variations de ε et d observées et ces phénomènes sont surtout sensibles dans le cas de la pyrrolidine.

b. Cas des solutions diluées. — Nous avons pu constater que les valeurs de moments mesurés par nous en solution diluée dans le cyclohexane [selon la méthode de Debye ([5]), en utilisant la méthode d'extrapolation à dilution infinie proposée par Halverstadt et Kumler ([6])], en opérant dans des conditions très rigoureuses destinées à éviter l'hydratation et la carbonatation (distillation sous courant d'azote séché et décarbonaté; préparation des solutions en caisson étanche), différaient considérablement, dans trois cas, des valeurs mesurées par d'autres auteurs dans le benzène. La valeur du moment dipolaire de la quatrième amine, la N-méthylpyrrolidine, paraissant n'avoir jamais été communiquée, la comparaison dans ce cas était impossible.

Soluté.	Nos mesures (solvant = cyclohexane).	Littérature (solvant = benzène).
Pyrrolidine	1,33 ± 0,015	1,58 ([7])
Pipéridine	1,10 ± 0,015	1,19 ([8])
N-méthylpipéridine	0,76 ± 0,05	0,92 ([8])

Cet écart ne peut être attribué à la différence de solvant car les moments des amines mesurés dans le benzène diffèrent peu des moments mesurés dans un solvant aussi inerte que le cyclohexane, le *n* hexane [*voir* par exemple ([9])].

Nous pouvons donc penser que ces écarts sont susceptibles de provenir d'une purification et surtout d'une dessiccation incomplète des échantillons d'amines étudiés par d'autres auteurs avant nous, car les valeurs que nous trouvons se révèlent inférieures à celles proposées antérieurement.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons, à titre d'exemple, purifié deux composés, la pipéridine et la N-méthylpipéridine, par séchage sur potasse suivi d'une distillation sans sodium (et sans courant d'azote) ainsi qu'ont dû opérer, avant nous, les chercheurs cités. De même, avant mesure, nous avons préparé toutes les solutions à l'air libre.

Les valeurs des moments que nous avons ainsi mesurés se sont bien révélées supérieures aué valeurs obtenues dans des conditions opératoires rigoureuses :

Soluté.	Précautions réduites.	Précautions rigoureuses.
Pipéridine	1,14	1,10
N-méthylpyrrolidine	0,91	0,80

Dans ces conditions, nous croyons pouvoir affirmer que les valeurs de moments dipolaires que nous avons proposées pour les quatre amines étudiées sont particulièrement précises. On peut aussi remarquer que les valeurs de moments mesurés en solution diluée sont beaucoup plus sensibles

à la pureté du produit que les valeurs mesurées en phase liquide pur et ce fait paraît normal.

(1) K. S. Spitzer et G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2995.
(2) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(3) P. Pineau et M. Paty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 760.
(4) P. Pineau, Communication personnelle (notes de laboratoire, Bordeaux, février 1955).
(5) P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, New-York, 1929.
(6) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(7) H. de V. Robles, *Rec. Trav. chim.*, 58, 1939, p. 111.
(8) M. Aroney et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3002.
(9) K. Higashi, *Sci. Papers Inst. Phys.-Chem. Res.*, Tokyo, 31, 1937. p. 311.

(*Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'effet de solvant sur la liaison hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **André Weisbecker**, présentée par M. Georges Champetier.

L'interprétation des données expérimentales sur l'association moléculaire par liaison hydrogène, à dilution variable, se heurte à de grosses difficultés. Les auteurs rapportent les effets observés à la solvatation des constituants de la solution. La relation proposée rend compte des résultats de l'expérience.

Nous avons étudié différents systèmes comportant des associations par liaison hydrogène en mesurant la constante diélectrique de mélanges ternaires avec un solvant apolaire, la plupart du temps du cyclohexane. Deux systèmes ont été étudiés plus en détail (tétrahydrofuranne, chloroforme, cyclohexane) ([4]) et (triéthylamine, chloroforme, cyclohexane) ([7]); dans les deux cas, nous nous sommes heurtés à l'impossibilité de rendre compte des données expérimentales dans toute la gamme de dilution en utilisant une valeur unique de la constante d'association. En outre, les valeurs ainsi déterminées de la constante d'association étaient sensiblement inférieures à celles déterminées à partir de méthodes utilisant de très grandes dilutions (infrarouge). Il nous semble que ce désaccord doit être principalement imputable à la variation de l'énergie de la liaison hydrogène avec la constante diélectrique du milieu, donc avec la dilution.

Le calcul théorique de cet effet est *a priori* assez complexe, plusieurs facteurs entrant en jeu. En premier lieu, la liaison est probablement modifiée car l'interprétation d'une telle liaison A—H...B comme complexe à transfert de charge faisant intervenir la forme mésomère $(A—H)^-B^+$ conduit à penser que l'énergie de cette forme ionique doit être influencée par la constante diélectrique du milieu. Une telle modification de la nature de la liaison devrait se répercuter sur la valeur du moment dipolaire et nos mesures ne nous permettent pas d'observer des variations significatives de cette quantité lors de mesures effectuées à dilution variable. Nous nous sommes ainsi limités à l'hypothèse d'une liaison hydrogène invariable au cours de la dilution.

Il reste à évaluer l'effet de solvant, la liaison étant considérée comme invariable; nous utiliserons à cette fin la relation classique [([8]), ([9])] permettant le calcul de l'énergie de solvatation d'une molécule polaire de moment μ et de polarisabilité α :

$$u = -\frac{1}{2}\frac{g\mu^2}{1-g\alpha} \qquad \text{avec} \qquad g = \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\frac{1}{a^3},$$

où a est le rayon de la cavité d'Onsager supposée sphérique, approximation certainement discutable.

En conséquence, la variation d'enthalpie qui décrit la réaction

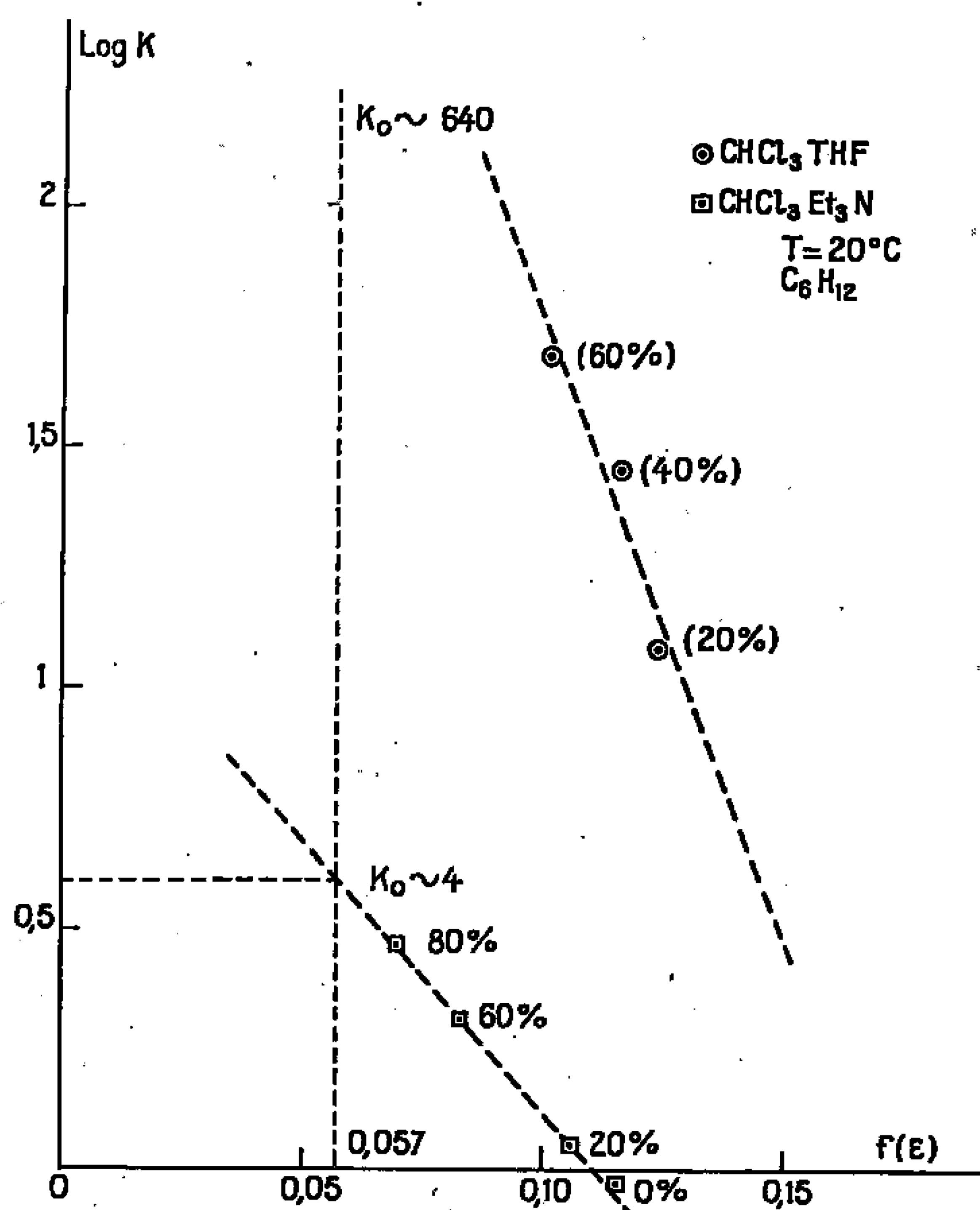


$$\mathrm{A-H+B \rightleftharpoons AH\ldots B}$$

dépend de la constante diélectrique suivant la relation

$$\Delta H(\varepsilon) = \Delta H^{*} + \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\varepsilon + n^2)}\left(\frac{\mu_1^2}{\alpha_1} + \frac{\mu_2^2}{\alpha_2} - \frac{\mu_3^2}{\alpha_3}\right)$$

que nous obtenons en posant [1], pour chacun des constituants : $\alpha_i/\alpha_i^3 = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ et où nous désignons par ΔH^{*}, la variation



d'enthalpie de la réaction d'association des molécules isolées. Cette relation a pour conséquence une expression de la variation de la constante d'association K lorsqu'on suppose le facteur entropique inchangé :

$$\operatorname{Log} K^{*} = \operatorname{Log} K + \frac{f(\varepsilon)}{\chi T}\left(\frac{\mu_1^2}{\alpha_1} + \frac{\mu_2^2}{\alpha^2} - \frac{\mu_3^2}{\alpha_3}\right) \qquad \text{avec} \quad f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\varepsilon + n^2)},$$

où χT désigne l'énergie moyenne d'agitation thermique par degré de liberté.

Nous avons utilisé cette relation pour représenter l'ensemble des résultats de mesures faites sur le système | chloroforme (ε_1), triéthylamine-cyclohexane (ε_0)| dont la constante diélectrique varie de $\varepsilon_1 = 4{,}806$ à $\varepsilon_0 = 2{,}023$ et qui est d'interprétation simple puisqu'un seul complexe se forme dans ce cas.

L'accord est satisfaisant, bien qu'on ne puisse prétendre à une vérification rigoureuse étant donnée l'incertitude de la valeur α_3 de la polarisabilité du complexe, sans compter que le terme correspondant est proba-

blement mal estimé, l'hypothèse de la cavité sphérique étant une approximation probablement trop simpliste dans le cas du complexe.

Pour déterminer les constantes d'association, évaluées en fractions molaires, nous utilisons la polarisation d'excès que présentent les systèmes et que nous attribuons à la formation de complexes par liaison hydrogène [(2), (3), (5)]. La méthode de calcul a été indiquée précédemment (6) et nous avons précisé en détail les conditions expérimentales (7).

Nous réunissons, sous forme de tableau, les résultats obtenus :

Dilution dans le cyclohexane (%).	K.	$f(\varepsilon)$.
0 (*)	0,95	0,115
20	1,15	0,105
60	2,05	0,082
80	2,95	0,069
100 (extrapolée)	$4 \pm 0,2$	0,0574

(*) L'exploitation numérique a été faite à partir des mesures publiées par Decroocq (13).

Log K est bien une fonction linéaire de $f(\varepsilon)$ (*fig.*); la pente de cette droite conduit à un ordre de grandeur convenable pour $(\mu_1^2/\alpha_1) + (\mu_2^2/\alpha_2) - (\mu_3^2/\alpha_3)$ puisque nous obtenons $10^{-2}(D^2.\text{Å}^{-3})$ et nous considérons ce résultat comme constituant une preuve de la validité d'une telle représentation.

Le diagramme ainsi obtenu permet d'obtenir par extrapolation la valeur $K(\varepsilon_0)$ correspondant à une dilution infinie, dans un solvant non polaire, en calculant $f(\varepsilon)$ pour $\varepsilon_0 = n^2$. Dans le cas considéré ici, nous obtenons ainsi $K(\varepsilon_0) \sim 4$, valeur voisine de celles déterminées par d'autres méthodes [(10), (11), (12)].

K.	T (°C).	Méthode.
$4,2 \pm 0,2$	25	Infrarouge dans cyclohexane
$4,7 \pm 0,17$	25	» » »
$4,5 \pm 0,5$	18	Ultraviolet dans l'heptane

Cette variation de la constante d'action de masse avec la constante diélectrique du milieu est en partie responsable des difficultés qu'on éprouve à représenter le comportement des mélanges binaires au moyen d'une constante d'association unique et partant le peu de précision des constantes déterminées dans ce cas [(14) à (18)].

K.	T (°C).	Méthode.
4 ± 1	25	R.M.N. (binaire)
$3,2 \pm 1$	28	» »
$3,7 \pm 1$	25	Infrarouge ($CDCl_3$ dans CCl_4)
$2,5 \pm 1$		» ($CDCl_3$ binaire)
2,76	25	R.M.N. (binaire)

Cette étude nous paraît apte à permettre de relier entre elles les études d'association dans des conditions de dilution très variées.

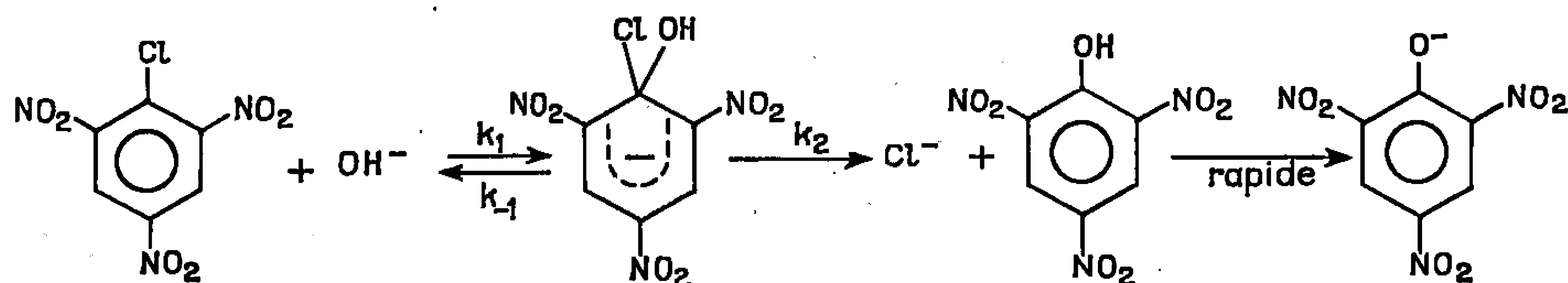
(*) Séance du 13 novembre 1967.
(1) J. Barriol et A. Weisbecker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(2) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 297.
(3) J. Barriol et A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 623.
(4) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1170.
(5) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 838.
(6) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.* 64, 1967, p. 1430.
(7) A. Weisbecker et Ch. Ginet, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(8) C. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, 1952.
(9) J. Barriol, *Les Moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
(10) J. Creswell et A. L. Allred, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1469.
(11) B. B. Howard, C. F. Jumper et M. T. Emerson, *J. Mol. Spec.*, 10, 1963, p. 117.
(12) L. Bellon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5123.
(13) D. Ducroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, fasc. I, p. 127.
(14) M. Martin, *Thèse*, Paris, 1961.
(15) C. M. Huggins, C. C. Pimentel et J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244.
(16) G. M. Barrow et E. A. Yerger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5247.
(17) J. Devaure, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(18) N. Souty, *Thèse*, Bordeaux, 1964.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 22,
Interactions moléculaires,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse du chloro-*1 *tri-nitro-*2.4.6 *benzène.* Note (*) de MM. **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'ion intermédiaire $\left[\mathrm{Pi} \begin{smallmatrix} \mathrm{OH} \\ \mathrm{Cl} \end{smallmatrix} \right]^-$ intervenant dans l'hydrolyse du chlorure de picryle a été stabilisé par flux continu, ce qui a permis d'obtenir son spectre d'absorption. Les constantes de vitesse correspondant à sa formation rapide et à sa destruction ont été calculées.

Le mécanisme des substitutions nucléophiles fait intervenir un ion intermédiaire dont l'existence est indirectement confirmée par les résultats obtenus. Nous avons pu mettre directement en évidence cet intermédiaire en choisissant un cas particulièrement favorable : l'hydrolyse du chloro-1 trinitro-2.4.6 benzène (chlorure de picryle PiCl) qui peut être formulée de la manière suivante :



Les études effectuées sur les composés de Meisenheimer [(1), (2), (3)] font prévoir pour l'ion intermédiaire une structure résonnante comportant une charge fortement délocalisée. Cette forme doit donc présenter une absorption assez importante et l'on observe en effet une coloration orangée passagère en ajoutant du chlorure de picryle à une solution concentrée de soude ou de potasse. Il en est de même avec le trinitroanisole qui donne une coloration aussi intense mais beaucoup plus fugace. Nous avons obtenu le spectre correspondant (*fig.* 1) par une méthode de flux continu : des volumes égaux des deux réactifs sont refoulés par deux burettes automatiques « Métrohm » dans une chambre de mélange dont la sortie est reliée par un tube capillaire de 1 mm de diamètre à une cellule de quartz à circulation. Les vitesses d'écoulement obtenues varient entre 40 et 130 cm.s^{-1} selon le réglage des burettes et permettent d'observer dans la cuve un état stationnaire du mélange réactionnel, quelques fractions de seconde après le temps zéro du mélange. Le temps laissé à l'observation est limité par la course des pistons; compte tenu du temps de stabilisation, il varie entre 40 s et 2 mn selon la vitesse imposée au flux. Pour enregistrer le spectre de la figure 1 nous avons adopté la vitesse de refoulement la plus faible, ce qui permet de réduire le nombre d'opérations au minimum

mais introduit des oscillations mécaniques de faible amplitude dues à un fonctionnement discontinu du système d'entraînement lorsque la vitesse devient trop faible.

Pour étudier quantitativement la cinétique de cette réaction nous avons utilisé un spectrophotomètre à flux stoppé (Durrum) en nous plaçant à $\lambda = 440$ et 350 mμ, longueurs d'onde qui correspondent au maximum d'absorption de l'ion intermédiaire et de l'ion picrate. Les courbes obtenues ont l'aspect illustré par la figure 2 : la transmission varie rapidement

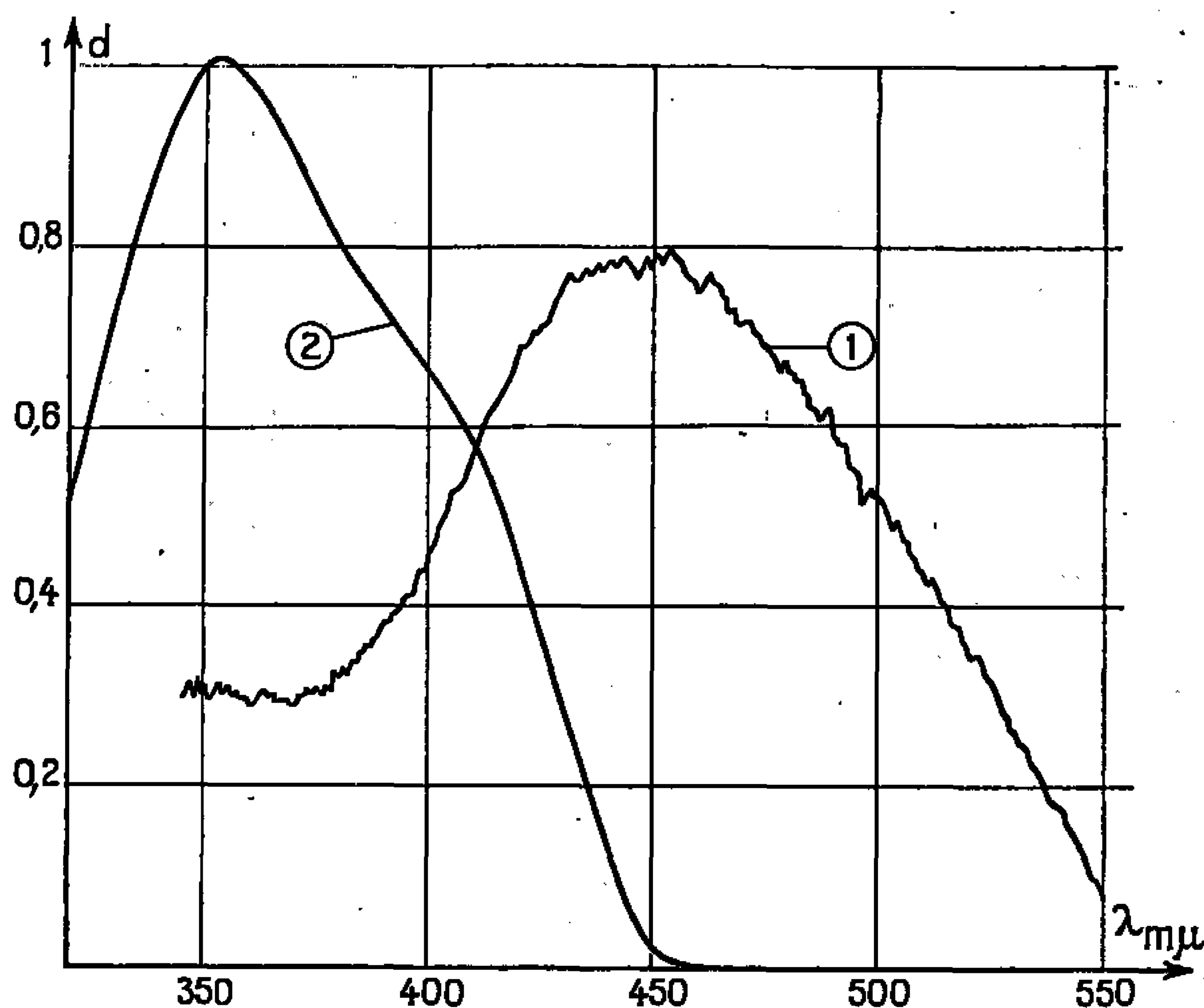
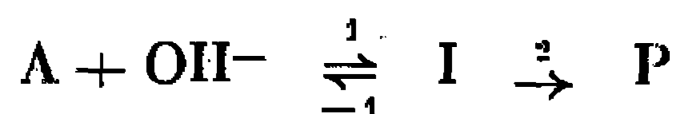


Fig. 1.

(1) Ion intermédiaire. PiCl = 8,3.10⁻⁵M; *b* = 0,53.
(2) Produit final.

pendant l'apparition de l'ion qui est terminée en quelques dixièmes de seconde puis plus lentement pendant sa disparition qui dure 1 mn environ. L'étude formelle de la réaction



$$A + OH^- \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I \overset{2}{\rightarrow} P$$

permet d'établir que les variations de la densité optique d à une longueur d'onde quelconque sont représentées par

$$\frac{\sqrt{\Delta}}{k_1 ab}(d - d_\infty) = \left[\varepsilon_M - \varepsilon_I + \frac{k_2}{r_1}(\varepsilon_M - \varepsilon_P)\right] e^{r_1 t} - \left[\varepsilon_M - \varepsilon_I + \frac{k_2}{r_2}(\varepsilon_M - \varepsilon_P)\right] e^{r_2 t},$$

où a représente la concentration initiale en A, b la concentration en OH^- supposée constante, ε_M, ε_I et ε_P les coefficients d'absorption de M, I et P; r_1 et r_2 les racines de l'équation : $r^2 + (k_1 b + k_{-1} + k_2) r + k_1 k_2 b = 0$ dont Δ est le discriminant (toujours positif).

Cette expression est d'un emploi difficile mais elle permet de montrer que, lorsque la constante k_2 est assez faible, les variations des deux expo-

nenticlles interviennent séparément et correspondent aux deux parties de la réaction. La première partie peut donc, en négligeant k_2, être considérée comme l'établissement de l'équilibre de constante $K = k_1/k_{-1}$ et sa cinétique mise sous la forme

$$(1) \qquad \mathrm{Log}\,(d_e - d) = \mathrm{Log}\,(d_e - d_0) - \lambda_1 t,$$

où $\lambda_1 = k_1 ab/x_e$ et où d_e et x_e représentent les valeurs que prendraient la densité optique et la concentration de I si l'équilibre parvenait à s'établir. La deuxième partie peut ensuite être assimilée à la destruction lente de I

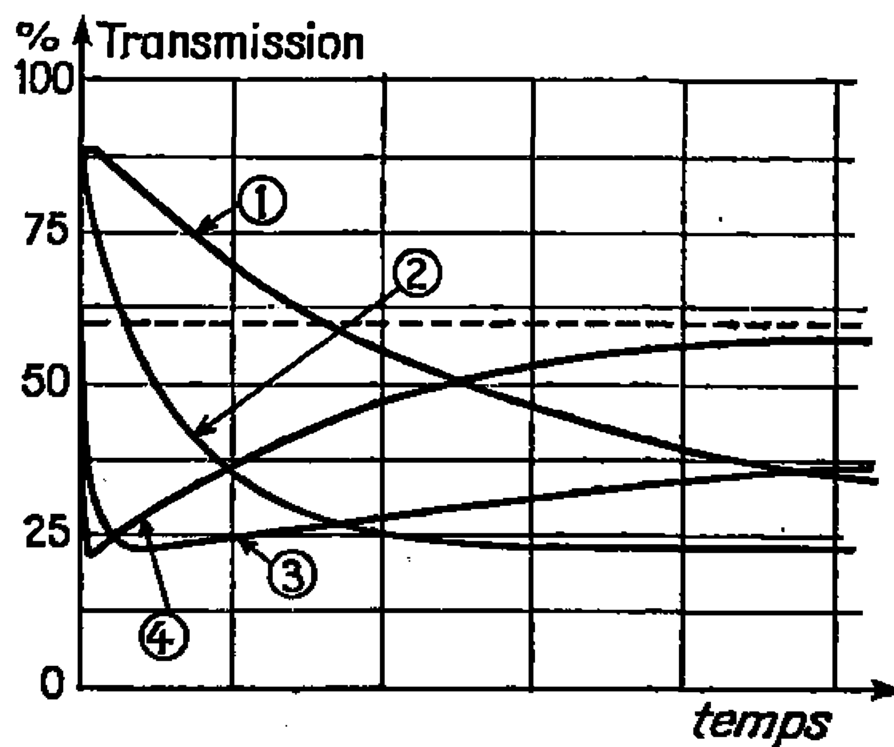


Fig. 2.

PiCl = $3{,}5.10^{-5}$; $b = 0{,}375$; $t = 21°{,}5$.
Temps de balayage : 0,2, 1, 10 et 50 s pour les cinq divisions.

supposé en équilibre instantané avec A. Dans cette hypothèse, la valeur initiale de la densité optique serait égale à d_e et la loi cinétique s'écrit donc

$$(2) \qquad \mathrm{Log}\,(d - d_\infty) = \mathrm{Log}\,(d_e - d_\infty) - \lambda_2 t, \qquad \text{avec} \quad \lambda_2 = k_2 \frac{Kb}{1 + Kb} = k_2 \frac{x_e}{a}.$$

La valeur d_∞ est connue (ion picrate) et nous avons pu vérifier qu'à toutes valeurs de b, entre 5.10^{-2} et 3 M, le diagramme semi-logarithmique correspondant est une droite. Ceci permet d'obtenir les diverses valeurs de d_e qui sont, d'ailleurs, voisines de celles que fournit l'observation directe. Elles permettent de vérifier l'application de la formule (1) à la première partie des courbes et d'en tirer λ_1. L'ionisation est pratiquement totale lorsque le titre en soude atteint 3 M (*voir* tableau). On peut donc calculer le coefficient d'absorption de l'ion ($\varepsilon_p = 31\,000$ à $\lambda = 440$ mμ) et les valeurs x_e correspondant aux diverses valeurs de d_e. Les cinétiques observées sont toujours du pseudo-premier ordre et leurs constantes de vitesse apparentes λ_1 et λ_2 permettent d'atteindre k_1 et k_2. Les valeurs obtenues pour k_1 sont pratiquement constantes, eu égard à la précision des mesures, et permettent de poser $k_1 = 9{,}5\ \mathrm{s^{-1}.l.mole^{-1}}$. Les valeurs de k_2, par contre, décroissent régulièrement jusqu'à 1 M pour augmenter ensuite et, aux faibles concentrations en soude, $\log k_2$ varie linéairement

PiCl = $3{,}5.10^{-5}$ M; $t = 21°{,}5$; $d_i = 1{,}08$.

b	0,05	0,125	0,25	0,375	0,50	1,00	2,00	3,0
d_e	0,054	0,16	0,41	0,64	0,76	1,03	1,07	1,075
100 $\lambda_2 s^{-1}$	1,56	3,85	5,78	6,73	6,3	4,2	5,9	12
$\lambda_1 s^{-1}$	10,8	6,55	5,93	5,92	6,97	12,7	26,9	–
$-\log k_2$	0,51	0,59	0,82	0,94	1,05	1,36	1,23	0,92
$\log k_1$	1,03	0,94	0,96	0,97	0,99	1,08	1,12	–

avec b. Ces variations traduisent les effets de la force ionique sur les interactions entre l'ion et le milieu. Leur extrapolation à force ionique nulle donne : $k_2 = 0{,}55\ s^{-1}$.

L'existence de l'ion I permet de considérer le chlorure de picryle comme un acide faible. Son ionisation n'est mesurable qu'en milieu concentré et nous ne pouvons donner qu'une valeur approchée de la constante correspondante

$$pK = -\log\frac{k_1}{k_{-1}} = -\log\frac{(I)}{(M)\,(OH^-)} \# -0{,}05.$$

Pour améliorer la précision il faudrait en effet disposer d'une fonction d'acidité antibasique analogue à la fonction J_M déterminée en milieu méthanol ([4]).

Cet ensemble de résultats peut être contrôlé en effectuant l'hydrolyse à des pH faibles où l'ion n'apparaît pas. En lui appliquant le principe de l'état stationnaire, on obtient l'expression de la constante apparente

$$\lambda' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}\, b = \frac{K k_2}{1 + \dfrac{k_2}{k_{-1}}}\, b = \alpha b$$

dont la mesure en milieu tamponné à pH 10 donne $\alpha = 0{,}57$ contre 0,58 à partir des valeurs précédentes qui se trouvent ainsi confirmées. La valeur la plus plausible pour k_{-1} est donc : 8,5 s^{-1}, ce qui conduit à un rapport $k_{-1}/k_2 = 15{,}5$. La destruction lente de l'ion asymétrique $\left(Pi\langle{}^{OH}_{Cl}\right)^-$ se fait donc à 94 % par départ d'un ion oxhydrile avec retour au chlorure initial.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) M. R. Crampton et V. Gold, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 893.
(2) W. E. Byrne, E. J. Fendler, J. H. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2506.
(3) K. L. Servis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1508.
(4) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 476.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie IV,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité des mélanges de N-méthylacétamide et de brome.* Note (*) de Mme **Soline Sibille**, MM. **Liang-Tsé Yu**, **Jacques Périchon** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mélanges de N-méthylacétamide et de brome peuvent être considérés comme modèles de milieux formés par association de transfert de charge entre un composé porteur de la fonction peptide et un accepteur d'électrons. Ils possèdent une conductivité particulièrement élevée, très bien définie et dont la variation en fonction de la température et de la composition a été étudiée.

Des données récentes mettent en évidence l'importance que revêt, en ce qui concerne les transports d'énergie dans les systèmes biologiques ([1]), l'existence de complexes de transfert de charge formés entre des accepteurs d'électrons variés et de matériaux d'intérêt biologique [([2]), ([3]), ([4])]. On sait par ailleurs déjà que des mélanges de brome avec certains autres composés organiques simples, tels que l'éther ([5]), l'acétamide ([6]) présentent des conductivités très élevées; ces propriétés sont probablement imputables, ici encore, à l'établissement d'interactions de transfert de charge.

Le N-méthylacétamide (NMA) peut être considéré comme un modèle porteur de la fonction peptide et constitue un solvant particulièrement intéressant du point de vue électrochimique, du fait de sa constante diélectrique élevée, égale à 165 à 40°C. Nous avons, en conséquence, étudié la formation de complexes de transfert de charge entre le N-méthylacétamide et le brome et nous décrivons ci-dessous les résultats relatifs à la conductivité des mélanges de NMA et de brome dans toute la gamme des compositions.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre alternatif « Tacussel », type CD 7A, équipé d'électrodes conductimétriques « Tacussel », type CM, constituées par deux plaques de platine platiné ou poli. Les constantes de cellule ont été déterminées pour des solutions aqueuses de KCl N/10 par extrapolation à fréquence infinie des relevés obtenus dans ce cas.

Pour les mélanges complexes étudiés, il n'apparaît aucune dispersion en fréquence entre 35 et 5 000 Hz, sauf pour les mélanges titrant moins de 10 % en poids de brome pour lesquels une valeur asymptotique aux fréquences les plus élevées a été relevée. L'état de surface des électrodes est également sans influence sur la conductivité mesurée.

Les milieux étudiés ont été obtenus par simple mélange de brome « RP » et de NMA de provenance « Merck » ou « Eastman Kodak ». Le NMA contient de l'eau en quantité variable et assez importante, de l'ordre de 1 % en poids, ainsi que le produit de son hydrolyse lente, l'acétate de méthylammonium à la concentration approximative de 5.10^{-3} $M.l^{-1}$ pour le produit « Merck » et 10^{-4} $M.l^{-1}$ pour le produit « Eastman » ([7]). Ceci confère

au NMA une faible conductivité ionique — $4.10^{-5}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour le produit « Merck », et $3.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour le produit « Eastman » à 30°C — d'ailleurs peu modifiée par l'addition d'eau en quantité atteignant 10 % en poids. La conductivité du brome utilisé est de 10^{-6} à $10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Le mélange du brome et du NMA est très exothermique et la tension de vapeur du brome, très diminuée lorsque la fraction pondérale du NMA est inférieure à 50 %, s'annule pratiquement au-delà de cette valeur.

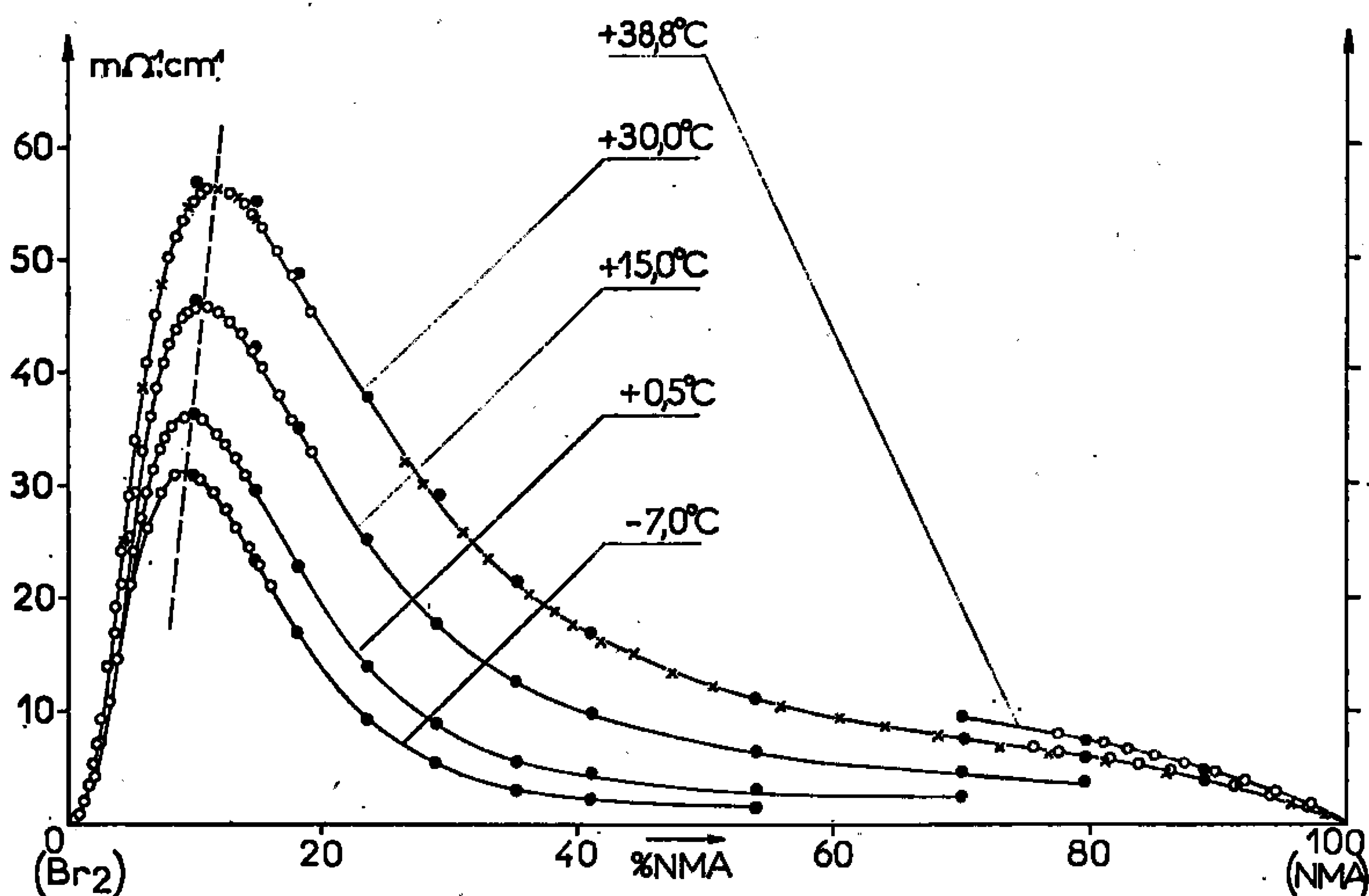


Fig. 1. — Isothermes de conductivité des mélanges de NMA et de brome.

○ NMA « Merck »;
× NMA « Eastman Kodak »;
● NMA « Merck », conductivité déduite de la figure 2.

Les mélanges de toutes compositions sont, à la température ordinaire, des liquides homogènes. Aucun composé défini n'a pu être isolé par cristallisation. Aucun dégagement de HBr n'est détectable. Le spectre infrarouge compris entre 2,5 et 25 μ d'un mélange de NMA et de brome contenant une fraction pondérale de brome de 30 %, est très peu différent du spectre du NMA pur.

Les résultats des mesures de conductivité décrits ci-après sont peu modifiés par l'addition d'eau; l'accroissement relatif de la conductivité est d'environ 3 % par pour-cent pondéral d'eau ajouté. La conductivité est stable pendant plusieurs jours et dépend très peu de l'origine du NMA. En conclusion, la conductivité mesurée constitue bien une grandeur caractéristique des mélanges de brome et de NMA de compositions fixées.

Les mesures ont été effectuées, dans les limites imposées par la cristallisation de certains des mélanges et la volatilité du brome, entre — 20 et + 40°C. Les conductivités des mélanges très riches en l'un des consti-

tuants ont été déterminées, à température fixée, par addition volumétrique du constituant le moins abondant. Les résultats sont représentés sur la figure 1. Les conductivités, à une température donnée, des mélanges de composition intermédiaire ont été lues à partir des courbes de la figure 2; celle-ci représente les variations en fonction de 1/T du logarithme de la conductivité des mélanges de compositions données. Le recou-

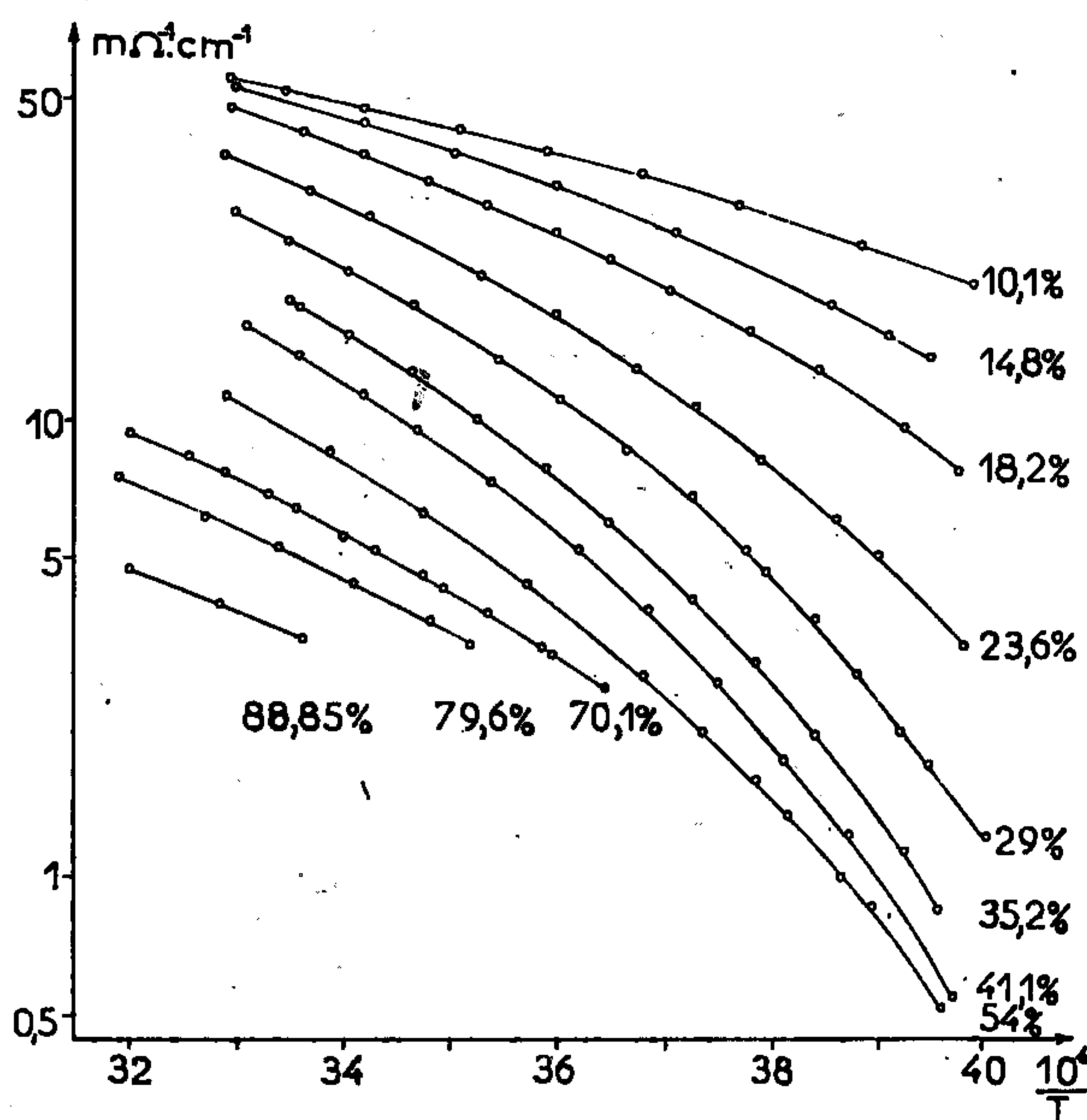


Fig. 2. — Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue, pour diverses fractions pondérales de NMA. Ces mesures concernent exclusivement les mélanges qui restent liquides aux températures indiquées.

pement entre les deux modes de représentation est excellent, ce qui confirme la fiabilité des mesures.

Les conductivités sont relativement élevées pour tous les mélanges et il apparaît un net maximum de conductivité pour des fractions pondérales de NMA de l'ordre de 10 %. La composition correspondant au maximum varie sensiblement avec la température (*fig.* 1), ce qui interdit de lui conférer une signification de stœchiométrie. La loi de variation de la conductivité avec la température (*fig.* 2) ne correspond pas à une loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation n'étant pas constante. Cette énergie d'activation prend, suivant la température et la composition des mélanges, des valeurs allant de 0,1 à 0,5 eV.

Par ailleurs, une série de mesures effectuées avec le N, N-diméthylacétamide a montré que les conductivités, à température et composition égales, sont voisines de celles reportées sur la figure 1, mais qu'elles sont alors très mal définies et évoluent au cours du temps.

Des résultats analogues ont été mentionnés pour les mélanges d'acétamide et de brome (6).

Nous avons, en outre, constaté que le polyamide 6-6 forme avec le brome une phase coacervée, contenant une proportion importante de brome, de l'ordre de 50 %, qui se présente sous la forme d'une pâte très visqueuse et dont la conductivité à la température ordinaire atteint pourtant $3.10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

CONCLUSION. — L'ensemble des résultats obtenus montre que les systèmes amide-brome forment des associations complexes non stœchiométriques dotées d'une conductivité très élevée, les phénomènes observés étant quantitativement peu sensibles au degré de substitution de l'azote. Il n'est pas possible, dans l'état actuel des travaux, de préciser la nature des populations et des mécanismes de transport responsables des propriétés observées. La nature de ces processus pourra, par contre, être déduite des études en cours qui concernent, d'une part, le comportement électrochimique des solutions diluées de brome dans le N-méthylacétamide, d'autre part, l'établissement de potentiels de jonction entre deux mélanges de composition différente (8).

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) A. SZENT GYORGYI, *Nature*, 148, 1941, p. 157.
(2) K. M. C. DAVIS, D. D. ELEY et R. S. SNART, *Nature*, 188, 1960, p. 724.
(3) B. BHOWMIK, G. L. JENDRASIAK et B. ROSENBERG, *Nature*, 215, 1967, p. 842.
(4) W. L. PETITCOLAS, *Nature*, 197, 1963, p. 988.
(5) W. PLOTNIKOV, *Z. Phys. Chem.* 57, 1907, p. 503.
(6) W. PLOTNIKOV et S. YAKOUBSON, *J. Ch. Min. U. R. S. S.*, 5, 1935, p. 1337.
(7) S. SIBILLE, P. LEBRETON-OLIVEAU. J. PERICHON, O. YOVANOVITCH, L. T. YU, et R. BUVET (à paraître).

(8) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de Recherches de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique sur la Chimie macromoléculaire.

(*Laboratoire d'Énergétique électrochimique, École supérieure de Physique et de Chimie,* 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'anisotropie optique moléculaire de composés organiques en solution aqueuse par diffusion Rayleigh dépolarisée (D. R. D.).* Note (*) de MM. **Howard R. Craig** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les anisotropies optiques moléculaires γ^2 de composés organiques en solution aqueuse ont pu être déterminées par diffusion Rayleigh dépolarisée. On compare ces valeurs de γ^2 des bases puriques et pyrimidiques en solution, le solvant étant l'eau pure ou une solution sodique 0,02 N.

On a montré dans plusieurs Mémoires (¹) que l'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée (D. R. D.) permet de déterminer l'anisotropie optique moléculaire γ^2 de composés chimiques en solution. Jusqu'à présent, les solvants utilisés étaient organiques. Or, l'étude de l'anisotropie optique en solution aqueuse de substances d'intérêt biologique présentant un intérêt certain, nous avons mis au point une technique de mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée de l'eau et des solutions aqueuses.

On sait que les liquides dont on étudie la diffusion Rayleigh ne doivent pas contenir de particules en suspension [(²), (³)]. Dans le cas de l'eau, ce problème devient critique car ce liquide, lorsqu'il est éclairé, diffuse très peu (³); s'il contient quelques particules en suspension, celles-ci diffusent une énergie lumineuse comparable, sinon supérieure à celle diffusée par l'eau. De plus, les particules en suspension se déposent bien moins sur les parois de la cellule de mesure que dans le cas des solvants organiques. Nous avons cependant obtenu des échantillons d'eau ou de solutions aqueuses « optiquement » purs, et conduisant à des résultats reproductibles avec une précision satisfaisante en opérant de la façon suivante : l'eau ou la solution aqueuse est filtrée sur une membrane de faible porosité (0,3 μ) montée sur un filtre millipore en acier inoxydable; le tube situé à l'extrémité inférieure du filtre plonge dans la cellule de mesure (cuve parallélépipédique « Hellma »); l'ensemble est protégé des poussières de l'atmosphère par un cylindre de verre fixé au bas du filtre. Le liquide filtre par simple gravité. On contrôle l'élimination des particules en suspension par observation à la loupe du liquide violemment illuminé à l'aide d'un faisceau lumineux convergent. Des membranes de 0,1 μ de porosité n'ont pas donné de meilleurs résultats et exigent des temps de filtration trop longs. La qualité de l'eau utilisée ne semble pas importante puisqu'à la précision des mesures, on n'a observé aucune différence entre de l'eau simplement filtrée et de l'eau

désionisée, puis distillée deux fois dans un appareil de quartz. On peut également utiliser indifféremment des cellules de mesure en verre ou en quartz, à condition de n'y laisser séjourner le liquide étudié que quelques heures. La contamination du liquide étudié par des poussières provient essentiellement de la cellule de mesure ([3]); l'eau, ou la solution aqueuse entraînant par capillarité des poussières se trouvant sur son bord extérieur, ou sous son couvercle, on empêche cette contamination en déposant une couche de colle hydrophobe à l'entrée de la cellule. Dans ces conditions,

TABLEAU I.

Composé.	Concentration (mole.l^{-1}).	γ^2(Å^6). H$_2$O.	NaOH (0,02 N).	CCl$_4$.	pKa$_1$. ([4]).
Phénol..........	0,3 –0,6	50 ± 1	–	46 ± 1,5	–
Pyridine.........	0,5 –1	44 ± 1	–	34 ± 1	–
Pyrimidine......	0,35	45 ± 3	–	34 ± 1	–
Pyrazine........	0,21 –0,38	51 ± 1	–	35,4 ± 1	–
Pyridazine.......	0,15 –0,35	46,5 ± 2	–	38 ± 1,5	–
Triméthyl-2.4.6...	–	–	–	–	–
Pyridine.........	0,1 –0,2	111 ± 1	–	61 ± 2	–
Quinoléine.......	0,015 –0,035	255 ± 11	–	182 ± 6	–
Pyrazole.........	0,4 –1	24,4 ± 1	–	–	–
Imidazole........	0,8 –1,7	26 ± 1	–	–	–
Purine..........	0,09 –0,16	210 ± 5	162 ± 10	–	2,52
Adénine.........	0,0075–0,022	208 ± 26	178 ± 10	–	4,15
Hypoxanthine....	0,0075–0,011	205 ± 20	223 ± 10	–	8,80
Acide urique.....	0,006 –0,012	–	342 ± 25	–	5,40
Cytosine.........	0,018 –0,065	109 ± 4	74 ± 4	–	4,50
Uracil...........	0,019 –0,034	116 ± 6	122 ± 6	–	9,50
Thymine........	0,016 –0,032	124 ± 6	129 ± 4	–	9,50

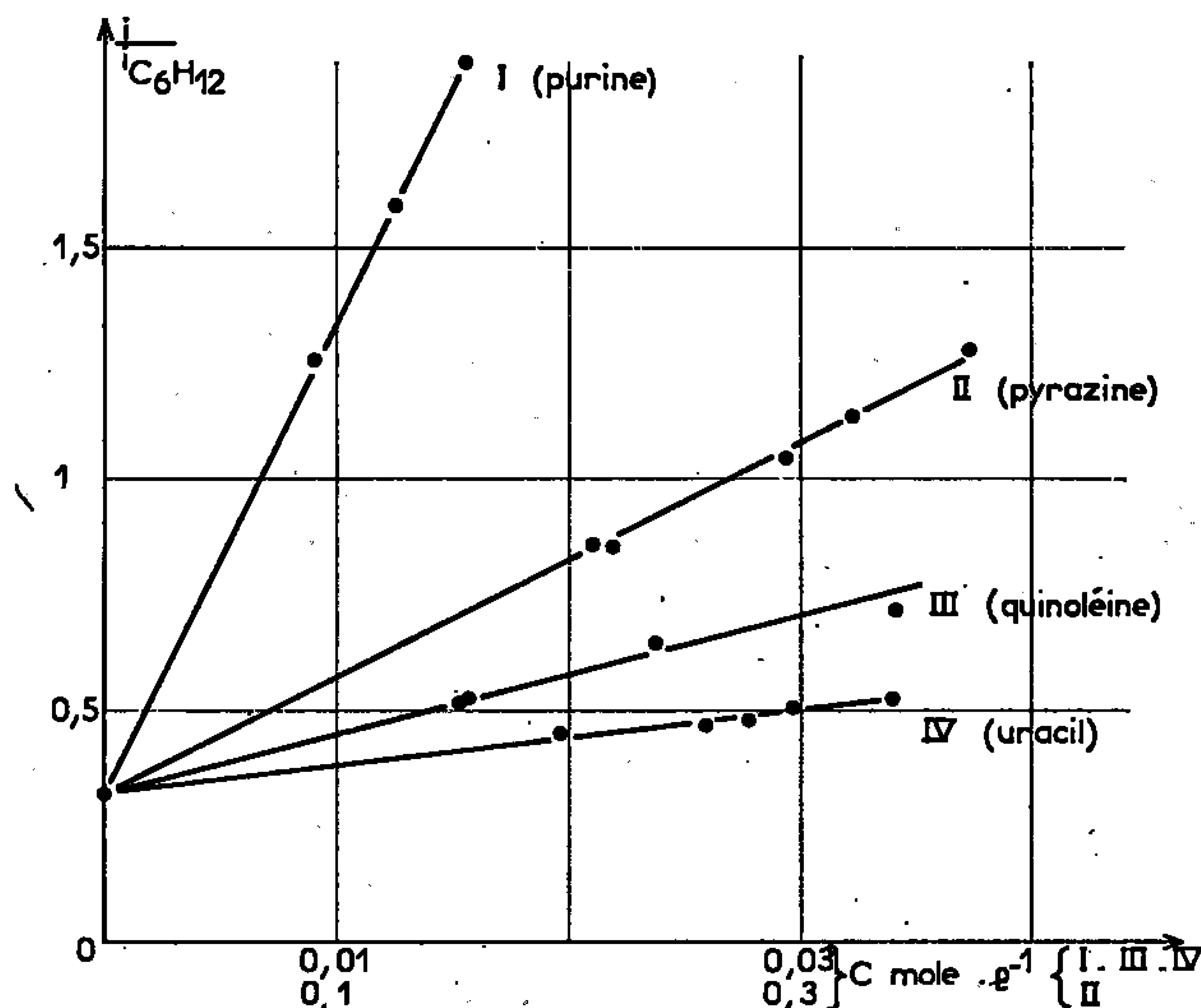
on obtient une bonne reproductibilité des mesures de l'intensité dépolarisée piffusée i; le rapport des intensités i_{eau} et $i_{C_6H_{12}}$ diffusées dans les mêmes conditions par l'eau et le cyclohexane est

$$\frac{i_{eau}}{i_{C_6H_{12}}} = 0,32 \pm 0,01 \quad (\lambda = 5,460 \text{ Å}, t = 20^{\circ}\text{C}); \quad \text{d'où} \quad \gamma^2 = 0,120 \pm 0,004 \text{ Å}_6$$

Les anisotropies optiques moléculaires de quelques composés organiques en solution aqueuse diluée ont été déterminées à l'aide de cette technique. Les valeurs expérimentales sont portées dans le tableau I, ainsi que la précision obtenue et le domaine de concentration des solutions étudiées. La variation de l'intensité dépolarisée i diffusée par quelques solutions diluées en fonction de leur concentration est représentée sur la figure 1 [la mesure de i étant relative, on a porté en fait le rapport des intensités

diffusées par la solution (i) et par le cyclohexane ($i_{C_6H_{12}}$)]; comme prévu, cette variation est linéaire; l'extrapolation des droites expérimentales à concentration nulle permet de recouper avec une bonne précision la valeur du rapport $i_{eau}/i_{C_6H_{12}}$ obtenu avec l'eau pure.

Les valeurs de γ^2 de ces composés déterminées antérieurement ([5]) en solution dans le tétrachlorure de carbone sont également portées dans le tableau I; les valeurs obtenues en solution aqueuse sont légèrement plus fortes que celles obtenues en solution organique, à l'exception de la triméthyl-2, 4, 6 pyridine pour laquelle l'écart est très important. Il est trop tôt



pour chercher à interpréter ces écarts, une étude approfondie des effets de solvant sur γ^2 est d'abord nécessaire.

Les anisotropies optiques moléculaires de bases puriques et pyrimidiques ont été déterminées en solution dans l'eau pure et dans une solution aqueuse de soude (*voir* tableau I; dans la dernière colonne on rappelle les valeurs de la constante de première ionisation, pKa_1, des bases). On remarque, qu'à l'exception de l'acide urique, les bases puriques ont des anisotropies optiques moléculaires pratiquement identiques en solution aqueuse; il en est de même avec les bases pyrimidiques. On observe une diminution de γ^2 en solution sodique quand la valeur correspondante de pKa_1 est faible; ceci s'explique évidemment par une modification de la structure électronique de la base par ionisation en milieu basique. Les valeurs de γ^2 du tableau I sont très inférieures à celles qui ont été observées antérieurement dans les solutions alcooliques ([6]) (1468 Å^6 pour la purine par exemple). Ces nouveaux résultats semblent confirmer l'existence d'une

forte association des purines ou des pyrimidines en solution alcoolique; une association des bases par ponts hydrogène pourrait exister dans l'alcool éthylique, mais serait brisée dans l'eau, les ponts hydrogène se faisant alors préférentiellement entre le solvant et le soluté.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) *Voir* par exemple : A. UNANUE et P. BOTHOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 573-578; C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 878-883; J. R. LALANNE et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 693.

([2]) J. K. RUFF et S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1523; M. KERKER, D. LEE et A. CHOU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1539; F. C. HENTZ et S. Y. TYREE, *Inorganic Chem.*, 3, 1964, p. 844; H. R. CRAIG et S. Y. TYREE, *Ibid.*, 4, 1965, p. 997-1001.

([3]) J. P. KRATOHVIL, M. KERKER et L. E. OPPENHEIMER, *J. Chem. Phys.*, 1965, p. 914-921.

([4]) E. CHARGAFF et J. N. DAVIDSON, *The Nucleic acids*, Academic Press, New-York, I, 1955; J. T. EDSALL et J. WYMAN, *Biophysical chemistry*, Academic Press, New-York, I, 1958.

([5]) P. BOTHOREL, A. UNANUE, C. GARDÈRE, N. P. BUU HOÏ, P. JACQUIGNON et F. PÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2920-2923.

([6]) G. FOURCHE, A. PACAULT, P. BOTHOREL et J. HOARAU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1813.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Contribution à l'interprétation théorique de l'influence de la pression en cinétique de réduction de certains oxydes métalliques par l'hydrogène.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

Les raisonnements permettant d'identifier le processus régulateur à partir des lois de vitesse en fonction de la pression et de la température dans le cas de couches protectrices de forme géométrique simple peuvent être étendus, moyennant certaines conditions, à des transformations solide-gaz à évolution morphologique complexe. On prend l'exemple de la régulation par la réaction interfaciale externe de la réduction d'un oxyde métallique.

L'avancement en fonction du temps des réactions de réduction des oxydes métalliques sous pression constante d'hydrogène et à température constante, la pression de vapeur d'eau étant maintenue très faible par condensation dans un piège à azote liquide, s'exprime fréquemment par une courbe sigmoïde. Celle-ci traduit la transformation de la phase originelle en la phase métallique finale par la conjugaison des processus de formation et de croissance des germes et de divers effets retardateurs, plus ou moins conformes aux modèles classiques servant de base aux calculs [(1), (2)]. Mais ceux-ci ne peuvent donner qu'une représentation formelle dans la mesure où ils négligent des actes essentiels qui souvent, jouent le rôle de processus régulateur. Ces actes sont ceux qui assurent le transfert de l'oxygène entre l'oxyde et la vapeur d'eau et la pénétration de la zone réactionnelle dans la phase solide originelle en même temps que le maintien du contact entre les partenaires de la réaction.

Le transfert de l'oxygène, ou réaction interfaciale, peut être conditionné par l'adsorption de l'hydrogène et de la vapeur d'eau (ou de ses constituants). La propagation de la réaction le long des surfaces internes existant comme défauts de cristallisation ou apparaissant comme résultat de la ségrégation des germes métalliques et de la création de nouveaux interfaces suppose, en outre, une certaine mobilité de ces adsorbats et leur migration sous l'influence de gradients de concentration superficielle; toutefois, dans le cas où l'hydrogène adsorbé est dissocié, même si le calcul de l'entropie d'adsorption à la température de l'expérience est en faveur de la conservation des degrés de liberté, la mobilité n'est effective que si l'énergie d'activation de migration des atomes d'hydrogène est inférieure à l'énergie d'activation de désorption de l'eau.

Nous nous proposons d'examiner dans quelle mesure il est possible d'établir directement à partir de l'expérience une loi de vitesse en fonction de la pression et comment son interprétation permet alors d'identifier, par exemple, le rôle régulateur de la réaction interfaciale.

La détermination expérimentale directe de la loi de pression suppose d'abord que le régime soit pur suivant la terminologie employée par

J. Besson et coll. [3], c'est-à-dire que tous les autres processus intervenant dans la transformation globale aient des vitesses comparativement infinies. Le seul processus à vitesse finie serait alors régulateur. Dans le cas contraire, s'il existait un état quasi stationnaire résultant de la conjugaison de plusieurs processus à vitesse limitée, il serait théoriquement impossible d'atteindre directement par voie expérimentale la loi de vitesse de la transformation globale en fonction de la pression [4], comme d'ailleurs en fonction de la température, car cette loi serait de la forme

$$v = \frac{d\xi}{dt} = f[k_A(P, T), k_B(P, T), \ldots, k_D(P, T), \ldots, \xi], \quad (1)$$

où les constantes k_A, ..., k_D caractérisent la vitesse qu'aurait chacun des processus particuliers s'il était seul régulateur ($\xi =$ degré d'avancement, rapport de la quantité de la phase originelle consommée à l'instant t à la quantité initiale). Or, la détermination des lois de variation de ces constantes en fonction de la pression et de la température suppose qu'on ait, au préalable, explicité l'équation, ce qui ne peut se faire qu'après une interprétation théorique complète.

Ce n'est donc que si la loi de vitesse se ramène à une forme du type

$$v = \frac{d\xi}{dt} = k(T) f(\xi) \varphi(P), \quad (2)$$

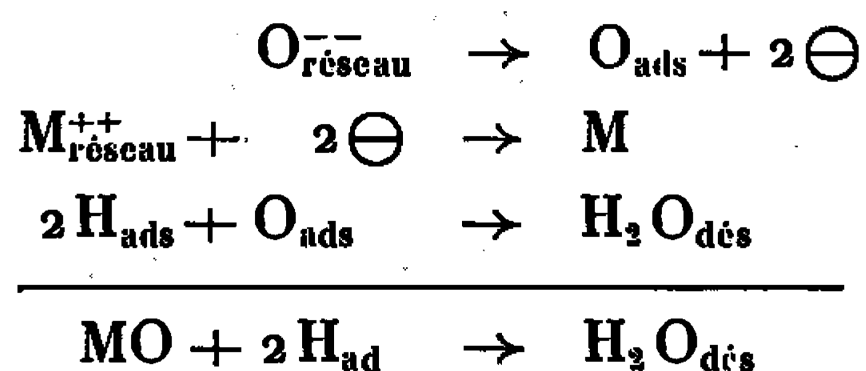
ce qui n'est pas impossible dans le cas d'un régime pur qu'on pourra déterminer directement la loi de pression et conjointement la loi de température, laquelle doit évidemment se rapporter au même processus régulateur.

Si, par exemple, on obtient une droite de pente n en portant à température et degré d'avancement constant $\log v$ en fonction de $\log P$, il est vraisemblable qu'une loi de la forme $\varphi(P) = P^n$ convienne. Si, de plus, pour les degrés d'avancement successifs, on obtient une famille de droites parallèles de pente n, c'est que la loi de pression est bien la même d'un bout à l'autre de la transformation et que le régime est vraisemblablement pur car ces droites d'équation $\log v = n \log P + \log k(T) + \log f(\xi)$ ne devraient se distinguer que par les valeurs de l'ordonnée à l'origine, fonctions de $\log f(\xi)$.

Il convient de noter que l'équation (2) ne diffère de l'équation de vitesse d'une réaction homogène répondant à l'équation de Vant'Hoff que par le terme supplémentaire d'origine morphologique $f(\xi)$ lié au caractère topochimique de la réaction et de remarquer l'analogie entre la méthode de détermination expérimentale décrite ci-dessus de la loi de pression à degré d'avancement constant et celle proposée dans le cas des réactions homogènes par M. Letort [5] pour calculer l'ordre en fonction des données initiales. Dans ce cas, ce n'est évidemment que pour le degré d'avancement particulier zéro qu'on peut imposer une pression arbitraire, les

valeurs de la pression étant fixées par la réaction elle-même à un degré d'avancement ultérieur.

Si donc on a pu déterminer expérimentalement le terme $\varphi(P) = P^n$ tel que, par exemple, $n = 0{,}7$ ([6]), la probabilité est grande pour que le processus régulateur soit la réaction interfaciale. En supposant en effet que l'adsorption de l'hydrogène et la désorption de la vapeur d'eau soient des processus comparativement très rapides, l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène est pratiquement réalisé sous la pression $P(H_2)$ avec le taux de recouvrement à l'équilibre par unité de surface q^* tandis qu'en maintenant $P(H_2O) = 0$, les molécules d'eau se désorbent pratiquement toutes à mesure qu'elles se forment. La réaction interfaciale décomposée en ses différents actes s'écrit :



$$O^{--}_{\text{réseau}} \rightarrow O_{\text{ads}} + 2\ominus$$
$$M^{++}_{\text{réseau}} + 2\ominus \rightarrow M$$
$$2\,H_{\text{ads}} + O_{\text{ads}} \rightarrow H_2O_{\text{dés}}$$
$$\overline{MO + 2\,H_{\text{ad}} \rightarrow H_2O_{\text{dés}}}$$

Sa vitesse qui est aussi celle de la transformation s'exprime par $v = kq^*$, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la quantité d'hydrogène adsorbée donnée par l'équation de l'isotherme de Freundlich.

Il convient de savoir si la loi de vitesse à température et pression constante correspondant à une loi d'avancement sigmoïde peut se mettre sous la forme (2).

a. Lorsque la courbe d'avancement expérimentale est interprétable par une loi du type Prout et Tompkins ([1]), c'est théoriquement possible du fait de l'importance du facteur de ramification k_2 devant la constante de germination k_1 et l'on a

$$\frac{d\xi}{dt} = k_2\xi\left[1 - \frac{\xi}{2\xi_i}\right]$$

(ξ_i, degré d'avancement au point d'inflexion; k_2, facteur de ramification).

b. Lorsque la courbe d'avancement est interprétable, au moins en partie, par une équation simplifiée tirée de la théorie de Mampel ([2]), par exemple : $\xi = 1 - e^{-kt^4}$ où $k = ak_1k_3^2$ (a, constante numérique; k_1, constante de vitesse de germination; k_3, vitesse de croissance radiale), on retrouve encore apparemment la forme (2) car

$$\frac{d\xi}{dt} = 4ak_1^{\frac{1}{4}}k_3^{\frac{1}{2}}(1-\xi)\left[\operatorname{Log}\frac{1}{1-\xi}\right]^{\frac{3}{4}}.$$

Toutefois, même si k_1 et k_3 sont réglées toutes deux par la réaction interfaciale suivant une loi en P^n, on n'est plus assuré de trouver n d'après la pente des droites expérimentales, à moins de pouvoir analyser finement le début et la fin de la réaction. Sinon, au mieux, on obtiendra bn (b, coeffi-

cient inconnu). Ici $b = 3/4$. On recueille cependant un indice sur la nature du processus régulateur.

Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués au cas où le rôle régulateur serait joué par l'adsorption.

Il serait alors possible d'expliquer : 1° l'effet catalytique de particules métalliques par leur action sur la vitesse d'adsorption ou sur la dissociation de l'hydrogène; 2° l'effet d'épaisseur du lit d'oxyde pulvérulent par la création d'un gradient de vapeur d'eau et l'occupation de nombreux sites par des molécules d'eau non désorbées.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) PROUT et TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(2) MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43 et 235.
(3) J. BESSON et coll., J. *Chim. Phys.*, 1966, p. 1049.
(4) P. BARRET, *J. Chim. Phys.*, 1967 (sous presse).
(5) M. LETORT, *J. Chim. Phys.*, 1937, p. 34 et 206.
(6) L. C. DUFOUR, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 1965.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Isomérisation catalytique du camphène.* Note (*) de MM. **Michel Blanchard** et **Francis Petit**, transmise par M. Paul Pascal.

Les produits obtenus par passage à 250°C, en phase vapeur, du camphène sur un catalyseur supporté (SiO_2-P_2O_5) forment un mélange complexe d'où l'on isole aisément le diméthyl-2.3 bicyclo-(3.3.0) octène-2. Des réactions de craquage et de transfert d'hydrogène expliquent la formation parallèle de diènes, d'hydrocarbures saturés et d'hydrocarbures aromatiques.

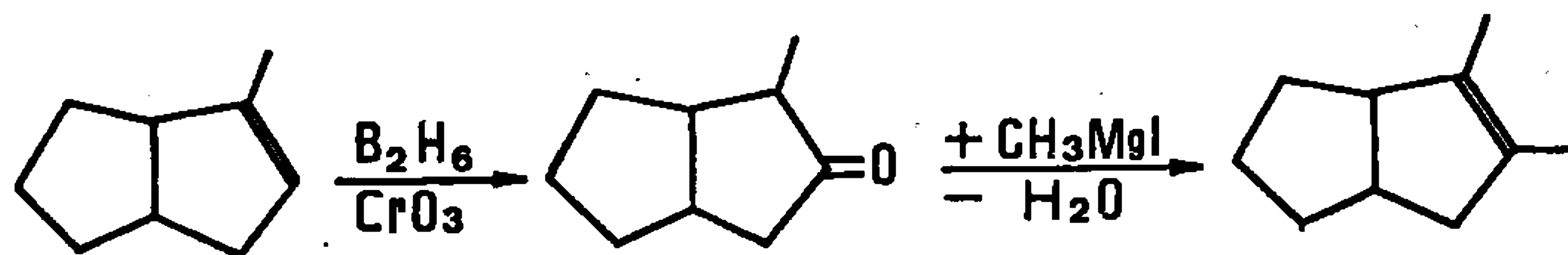
Nous avons entrepris cette étude pour chercher les oléfines stables à 250°C dans les réactions d'isomérisation des terpènes bicycliques, en phase vapeur et sur catalyseur acide supporté (SiO_2-P_2O_5); nous avons choisi de nous consacrer, d'abord à l'étude du camphène, car cet hydrocarbure est obtenu très aisément en quantités importantes, et, surtout, parce que nous disposions de résultats recueillis précédemment, avec des structures analogues, mais moins méthylées ([1]).

Le camphène ([2]) est isomérisé dans un réacteur garni de catalyseur, maintenu à température constante (250°C) : le mélange d'hydrocarbures recueilli est séparé des polymères par entraînement à la vapeur, analysé par chromatographie en phase vapeur sur colonnes capillaires garnies de squalane, et recyclé à même vitesse d'injection jusqu'à ce que la composition du catalysat soit constante. On peut de cette façon, détecter les intermédiaires éventuels dans le processus d'isomérisation, et connaître le nombre de recyclages nécessaires pour obtenir des mélanges où leur teneur soit maximale.

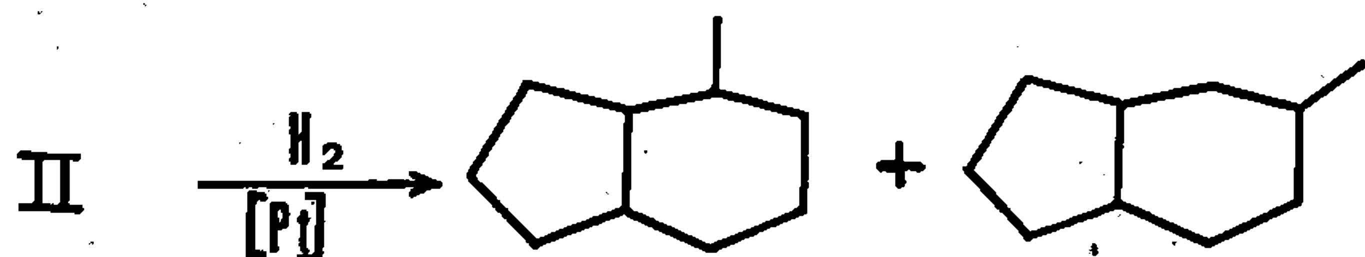
Dans les isomérisations que nous avons réalisées, il a fallu quatre passages sur 60 g de masse catalytique pour que l'isomérisat garde une composition sensiblement constante (le catalyseur étant encore actif). Il y a alors 24 constituants dans la fraction entraînable à la vapeur, en ne tenant compte que des composés dont la teneur est supérieure à 2 %. Cette fraction de monomères représente environ 50 % du camphène introduit.

Une longue série de distillations analytiques et de chromatographies préparatives en phase vapeur permet d'isoler les hydrocarbures les plus importants à une pureté supérieure à 90 % et d'établir leur structure.

L'isomère prépondérant est le diméthyl-2.3 bicyclo-(3.3.0) octène-2 (I) comme l'indique l'identité entre les spectres infrarouge et de R. M. N. du composé isolé et d'un échantillon de synthèse; ce dernier a été préparé par hydroboration oxydante ([3]) du méthyl-2 bicyclo-(3.3.0) octène-2 suivie d'une réaction de Grignard :



On isole aussi une fraction (II) de deux oléfines qui sont réduites catalytiquement en méthyl-4 et méthyl-5 perhydrindanes : ce sont donc des méthylhexahydroindènes, mais nous n'avons pas encore précisé la position de la double liaison. Celle-ci est cependant tétrasubstituée comme le montrent les spectres de R. M. N.



Les autres oléfines sont probablement des isomères de position des groupes méthyle, mais possédant le squelette bicyclo-(2.2.1) heptanique. Nous ne rendons compte que des structures formées par agrandissement de cycle.

Le diène le plus abondant a été isolé de mélanges obtenus à des temps de contact faibles, et identifié avec l'α-terpinène (méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexadiène-1.4).

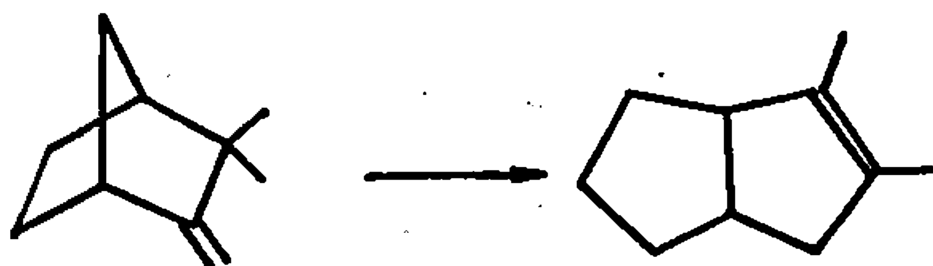
La fraction aromatique (III) contient surtout du paracymène (méthyl-1 isopropyl-4 benzène) provenant de la déshydrogénation de l'α-terpinène, puis des tétraméthylbenzènes, des diméthyléthylbenzènes et des méthylindanes : méthyl-4 et méthyl-5 indanes.

De la fraction saturée nous avons isolé du paramenthane (méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexane) (IV), vraisemblablement formé par réaction de transfert d'hydrogène entre 2 molécules d'α-terpinène, de l'isocamphane (V) et d'autres corps non encore identifiés.

Toutes les structures indiquées ont été déterminées par comparaison de leur spectres infrarouges avec ceux déjà publiés ([4]). Le tableau I donne les quantités respectives de tous ces composés dans le mélange final.

Produit............	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
%.................	15	12,4	20	6,3	5

Le résultat principal de cette étude est l'obtention, en quantités relativement importantes de diméthyl-2.3 bicyclo-(3.3.0) octène-2 (I) : ce réarrangement peut même servir à préparer cette oléfine très facilement isolée du catalysat. Le mécanisme de l'isomérisation :



est probablement analogue à celui que nous avons déjà proposé pour expliquer l'isomérisation du norcamphène ([5]), et fait intervenir un diméthyl-bicyclo-(3.2.1) octène (ou le carbocation correspondant) qui s'isomérise très rapidement, et qui ne peut être isolé dans le cas présent

et dans nos conditions expérimentales. Il nous reste à étudier si ce type de transposition est généralisable aux autres terpènes de cette série, en particulier les fenchènes.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) M. Blanchard et G. Joachimsmann, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 793.
([2]) Ce produit nous a été fourni par la Société Industrielle du Camphre.
([3]) H. C. Brown, B. Nagara, R. Ayangar et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 393.
([4]) American Petroleum Institute Research Project 44, A. P. I. Data Distribution Office, A. and M. Press College Station Texas.
([5]) J. E. Germain et M. Blanchard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 473.

(Laboratoire de Chimie XI, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique des graphites.* Note (*) de MM. **Daniel Dumas** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

En étudiant l'oxydation l'électrochimique de deux graphites dans un bain alumino-cryolithique on observe un écart de tension qu'on attribue à des taux d'impuretés différents. Nous proposons une explication des phénomènes anodiques faisant intervenir la formation de complexes de surface.

Pour étudier l'oxydation électrochimique de deux graphites à 985°C dans un bain cryolithique à 10,5 % d'alumine nous avons tracé point par point les courbes tension-densité de courant à l'aide d'une méthode classique à trois électrodes. L'intensité du courant est maintenue constante par un ampérostat. Nous utilisons la cellule d'électrolyse de Ferber [1] et une électrode de référence Al/Al^{3+} de type Piontelli [[2], [3]] dont la stabilité est bonne dans les conditions d'utilisation. L'anode est plane, à section circulaire, recouverte de nitrure de bore sur ses parois latérales jusqu'à 2 mm de la face de travail; ainsi la densité de courant est une densité frontale. La contre-électrode est constituée par de l'aluminium.

Nous avons étudié deux types de graphites : un graphite industriel et un graphite nucléaire. Les caractéristiques de ces corps sont données dans le tableau suivant :

	Densité		Surface BET	Porosité	Taux de
	apparente.	réelle.	(m²/g).	totale (%).	cendres.
GN........	1,70	2,24	0,5	26	100.10^{-6}
GP.........	1,46	2,22	0,5	34	0,15 %

Leur texture présente une microporosité non négligeable. Ces deux corps possèdent des surfaces spécifiques BET identiques et des spectres de pores voisins. Leur macroporosité est différente mais participe dans une faible mesure à la surface. Les surfaces spécifiques BET ont été mesurées par adsorption d'azote à —195°C sur les graphites vierges. Lors de la combustion la variation de la surface fonction du degré d'usure sera pratiquement la même pour ces deux corps.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 1. On sait [4] qu'à surfaces BET égales les carbones auront des réactivités différentes, fonctions de l'accessibilité de cette surface. Nous pensons que l'écart observé entre les tensions d'électrodes mesurées est à mettre en relation avec le facteur

impuretés dont rend compte le taux de cendres. Ces impuretés auront un effet sur les réactions, par un phénomène de catalyse tendant à abaisser l'énergie d'activation ([5]), et sur l'accessibilité de la surface en développant une structure propre facilitant l'accès et le contact des réactifs.

Nous remarquons qu'aux fortes densités de courant, un terme ohmique dû à un dégagement gazeux important affecte les mesures de tension. Aussi nous avons mis au point un système coupant rapidement le courant. Ceci permet de s'affranchir des termes ohmiques, inévitables dans une mesure par une méthode directe, tout en ne changeant rien à la configuration chimique dans le bain et au voisinage de l'électrode. Pour cela, nous polarisons entre base et collecteur un transistor de puissance placé en série dans le circuit, ce qui bloque le passage du courant. Le temps de coupure dépend des caractéristiques du transistor : 10^{-5} s sous 10 A dans notre cas. Nous avons vérifié que nous obtenions les mêmes indications avec un relai de puissance à plongeur électromagnétique coupant le circuit en 10^{-7} s. La coupure est enregistrée par un oscilloscope cathodique, muni d'une caméra. Les valeurs obtenues sur le graphite nucléaire avec et sans coupure, sont portées sur la figure 2. La différence entre les deux courbes en fonction de l'intensité du courant donne une droite passant par l'origine (*fig.* 3), ce qui prouve que seule la chute ohmique est supprimée par la coupure.

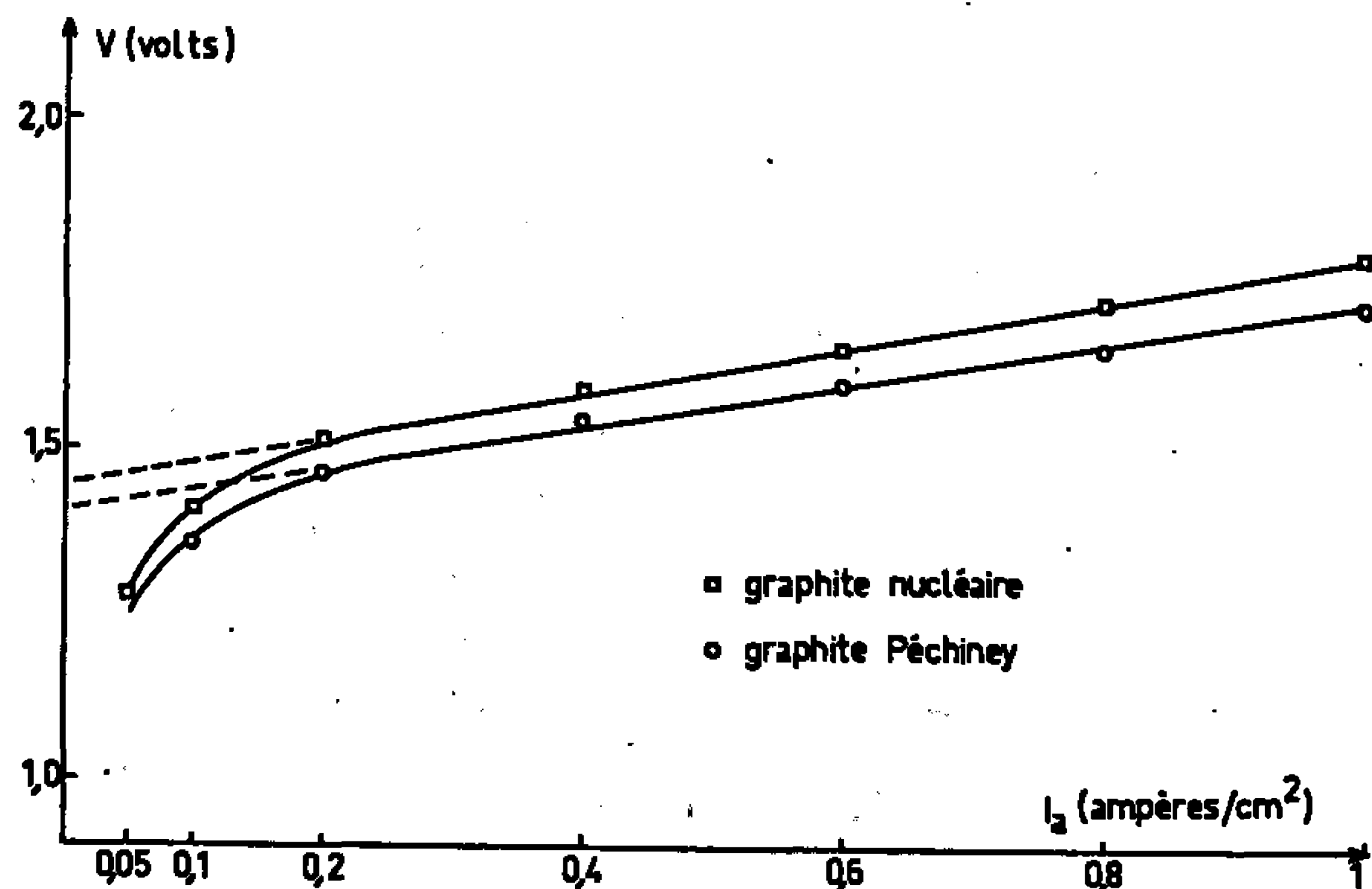


Fig. 1. — Courbes U/i_a sur anodes en graphites par la méthode sans coupure.

Les valeurs de tension obtenues sont légèrement plus faibles que celles données par Takahashi ([6]). Les divergences proviennent, sans doute, de la manière dont les densités de courant ont été calculées.

L'oxydation des carbones donne lieu à la formation de complexes de surface stables et instables ([7]). Nous pensons que lorsque la couche d'oxydes

se forme en régime d'électrolyse le degré de recouvrement en complexes est fonction de la densité de courant jusqu'à une valeur où le recouvrement maximal est atteint. Cette valeur dépendra des impuretés présentes qui ont une influence sur la stabilité des complexes ([8]). Ceci est en accord avec l'hypothèse ([9]) d'une hétérogénéité énergétique de la surface. Nous atteignons alors un régime où le graphite possède et conserve un état de surface identique à celui qu'on obtiendrait en oxydant le même corps, à la même température par l'oxygène gazeux. Cette dernière hypo-

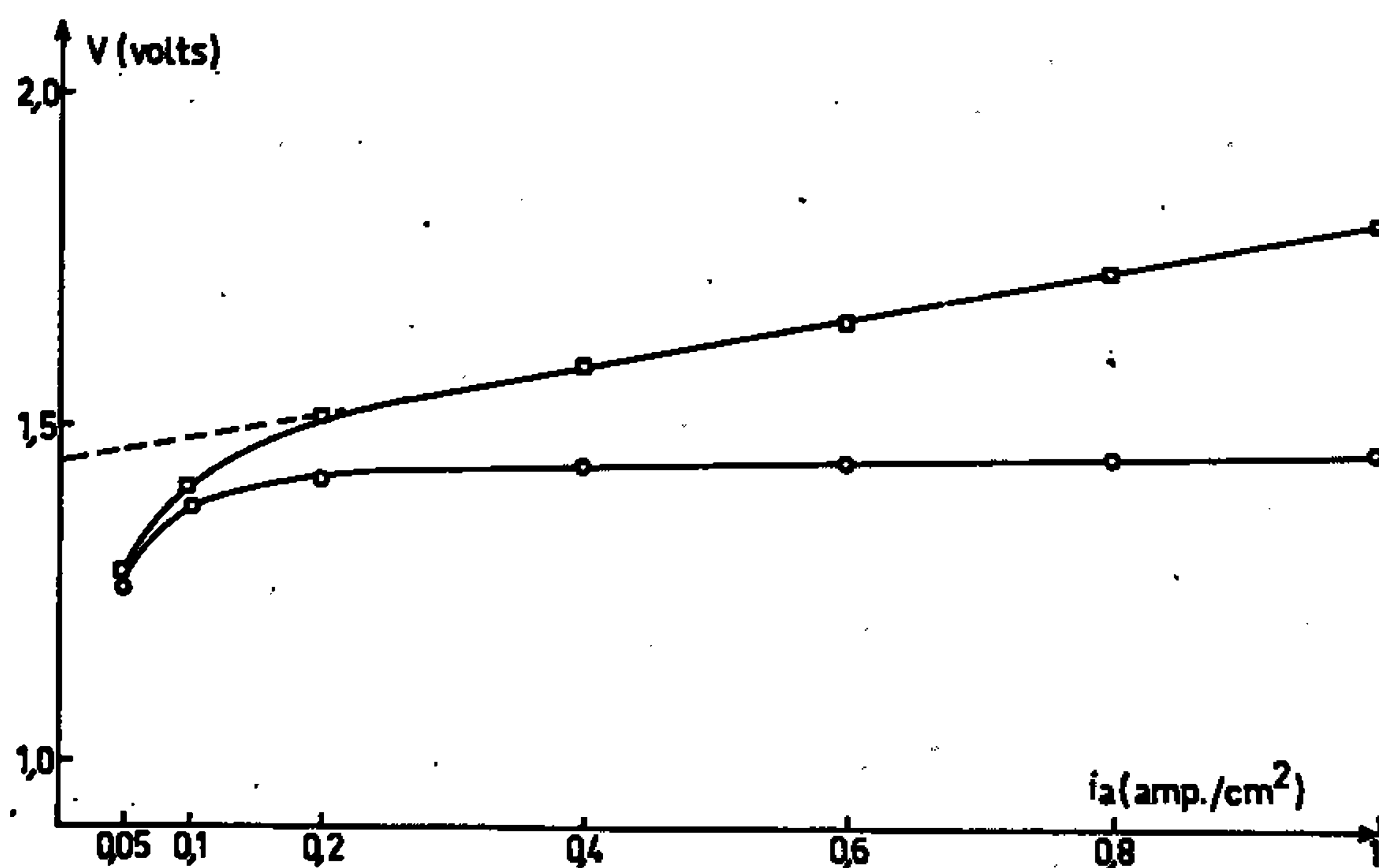
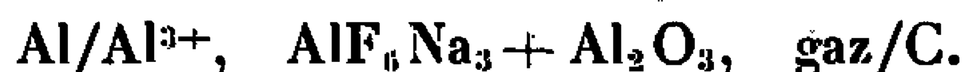


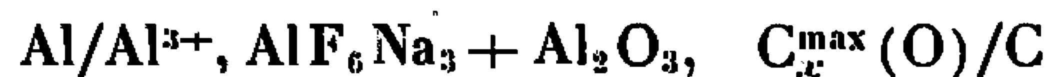
Fig. 2 — Courbes Ui_a sur anodes en graphite nucléaire par les méthodes avec et sans coupure.

thèse est confirmée par le travail d'autres chercheurs [([10]), ([11])] étudiant des cellules du type



$$Al/Al^{3+}, \quad AlF_6Na_3 + Al_2O_3, \quad gaz/C.$$

En mesurant la dépolarisation d'une électrode de graphite préalablement maintenue dans l'air ou dans l'oxygène vers 1000°C pendant un certain temps, ils observent une f. é. m. de 1,420 V au début de l'enregistrement, c'est-à-dire une valeur identique à celle que nous trouvons. La tension des piles du type



$$Al/Al^{3+}, AlF_6Na_3 + Al_2O_3, \quad C_x^{max}(O)/C$$

dépend du carbone utilisé. Elle est de l'ordre de 1,440 V pour le graphite nucléaire. $C_x^{max}(O)$ signifie que nous considérons les complexes de surface dans l'état correspondant au recouvrement maximal. En dehors de l'équilibre nous avons un système proche de la réversibilité, la densité de courant n'ayant plus grande influence sur l'état de surface du carbone; par contre, sa variation amènera une modification de la configuration chimique au voisinage de l'électrode et il en dépendra une surtension de concentration telle que l'a définie Piontelli ([12]).

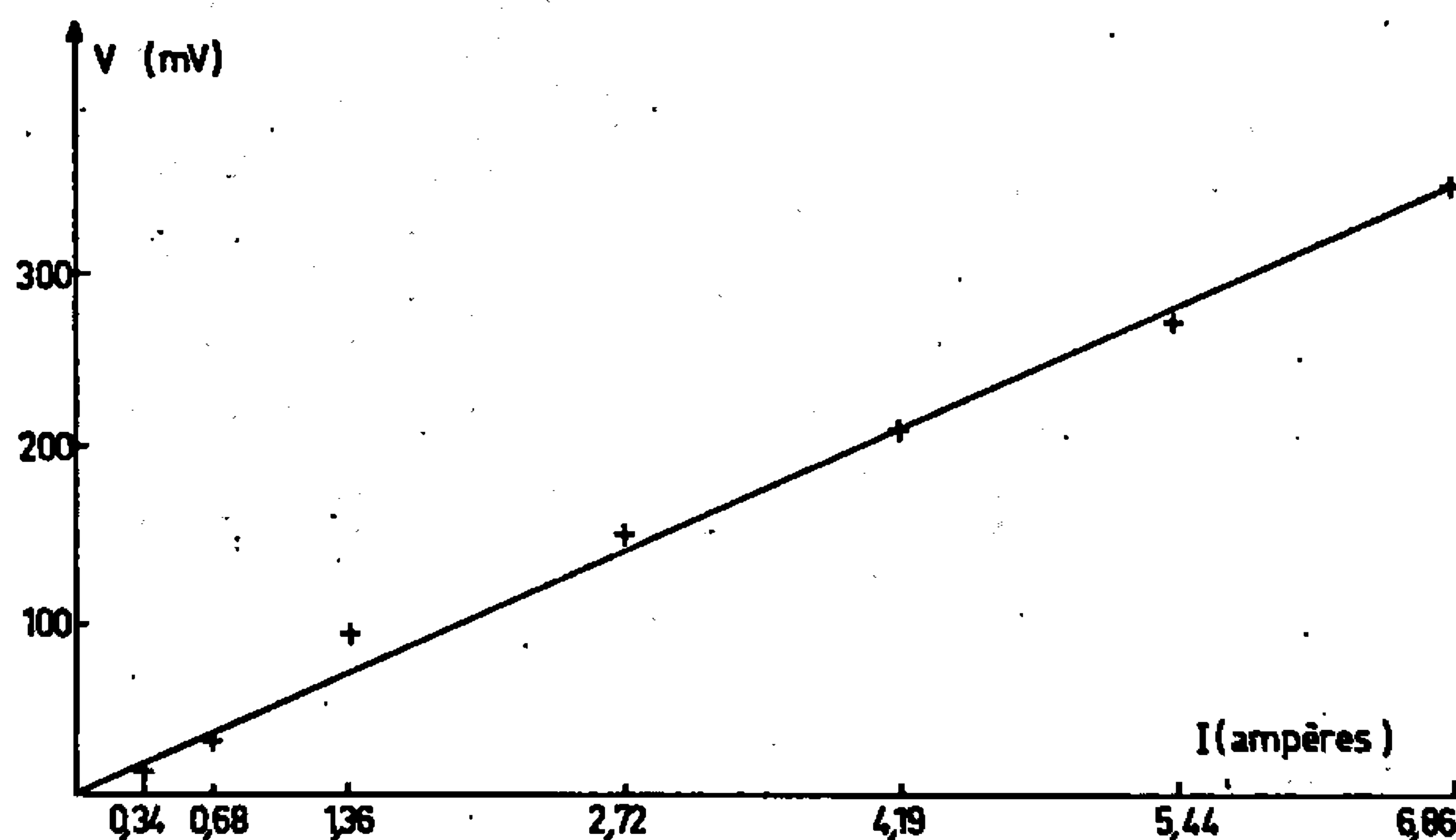


Fig. 3.

Ces conclusions permettent d'expliquer le phénomène d'hystérésis observé par Rempel ([13]). A savoir que la courbe tension-densité de courant tracée à intensités croissantes donne pour les faibles densités de courant des valeurs inférieures à celles obtenues à intensités décroissantes. En effet, lorsque l'intensité décroît après électrolyse à densités de courant élevées il n'y a pas décomposition des complexes stables. L'état de surface reste celui du recouvrement maximal, d'où une tension correspondant à l'état d'équilibre.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) M. Ferber, *All. Nuovo Metall.*, 9, 1965, p. 453.
([2]) R. Piontelli, *Atti Accad. Naz. Lincei*, R. C., 26, 1959, p. 18.
([3]) R. Piontelli, *Ann. New York Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 1025.
([4]) H. Guérin, *Les Carbones*, 2, 1965, p. 386, Masson, Paris.
([5]) H. Amariglio, *Thèse*, Nancy, 1962.
([6]) M. Takahashi et Y. Yamada, *Denki Kagaku, J. Electroch. Soc. Japan*, 32, 1965, p. 133.
([7]) L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 34.
([8]) L. Bonnetain, *Thèse*, Nancy, 1958, citée par X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 1.
([9]) F. H. Constable, *Proc. Roy. Soc.*, A 108, 1925, p. 355.
([10]) V. P. Mashovets et A. A. Revazyan, *J. Appl. Chem. U. R. S. S.*, 1957, p. 1069.
([11]) M. M. Vetyukov et R. G. Chuvilyaev, *Izv. V. U. Z., Tsvetnaya Metallurgia*, 12, 1965, p. 623.
([12]) R. Piontelli, B. Mazza et P. Pedeferri, *All. Nuovo Metall.*, 12, 1965, p. 623.
([13]) S. I. Rempel, *Processus anodiques dans l'électrolyse de l'aluminium*, Éd. scientifique U. R. S. S., Sverdlosk, 1961.

*(Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal,
Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Études chronopotentiométriques dans l'électrolyte* LiCl-KCl *à l'état solide*. Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les courbes chronopotentiométriques du chlorure de cadmium dans l'électrolyte solide LiCl-KCl. On montre l'influence des conditions initiales obtenues par diffusion des particules électroactives ainsi que la variation des temps de transition en fonction des intensités d'électrolyse.

Des travaux antérieurs nous ont montré la possibilité d'étendre la technique de la chronopotentiométrie aux électrolytes solides [(1), (2)]. De nombreux composés, qu'on a étudiés par chronoampérométrie en phase solide [(3) à (7)], ont en effet une cinétique électrochimique satisfaisante pour envisager leur étude par chronopotentiométrie en milieu solide. Les courbes chronopotentiométriques réalisées précédemment (2) avec les

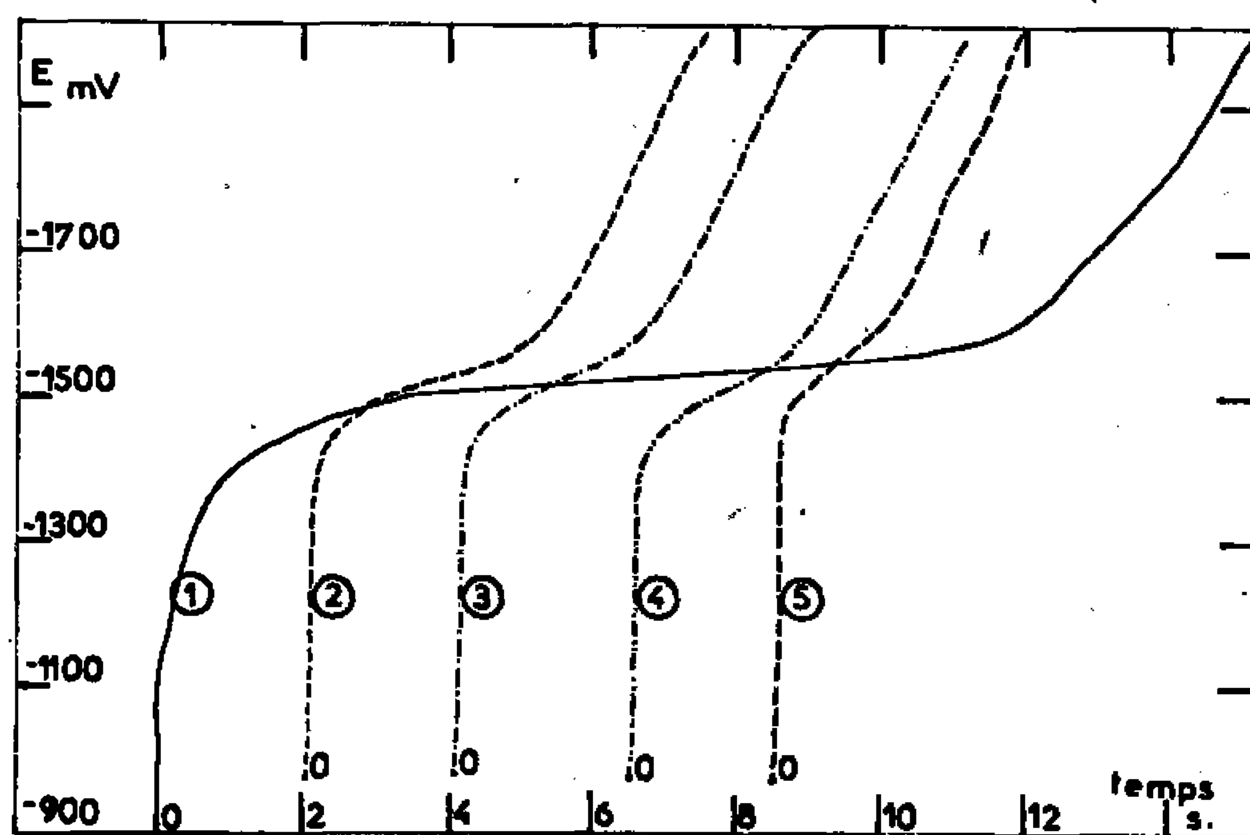


Fig. 1. — Courbes chronopotentiométriques.
Électrolyte solide : 314°C; | $CdCl_2$ | = 8.10^{-2} mole/kg.
Temps zéro indiqué au pied de chaque courbe.
Temps de transitions : 1 : 13,5; 2 : 3,7; 3 : 2,8; 4 : 2,4; 5 : 1,6.

chlorures de bismuth, mercure et platine donnaient des temps de transition très petits par suite des faibles concentrations de soluté utilisé ainsi que des valeurs peu élevées de coefficients de diffusion dans les solides. La présente étude est réalisée avec du chlorure de cadmium en concentration importante (8.10^{-2} mole/kg) afin d'augmenter les temps de transition. Du point de vue de l'interprétation des courbes chronopotentiométriques, l'emploi de concentrations élevées impose de ne plus négliger le terme de migration par rapport à celui de diffusion, donc de reformuler l'expression théorique du temps de transition.

La technique expérimentale est identique à celle employée au cours des études précédentes [(1), (2)]. On utilise un montage classique à trois électrodes; le courant régulé est fourni par un ampérostat. La cellule

d'étude est celle décrite précédemment ([1]) dont on rappelle certaines caractéristiques : l'électrode contrôlée est un fil d'or de 1 mm de diamètre dont seule la section droite est en contact avec l'électrolyte; les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence platine/chlorure de platine 10^{-1} M. L'électrolyte de base est l'eutectique LiCl-KCl dans lequel on dissout le chlorure de cadmium; les électrodes sont mises en place

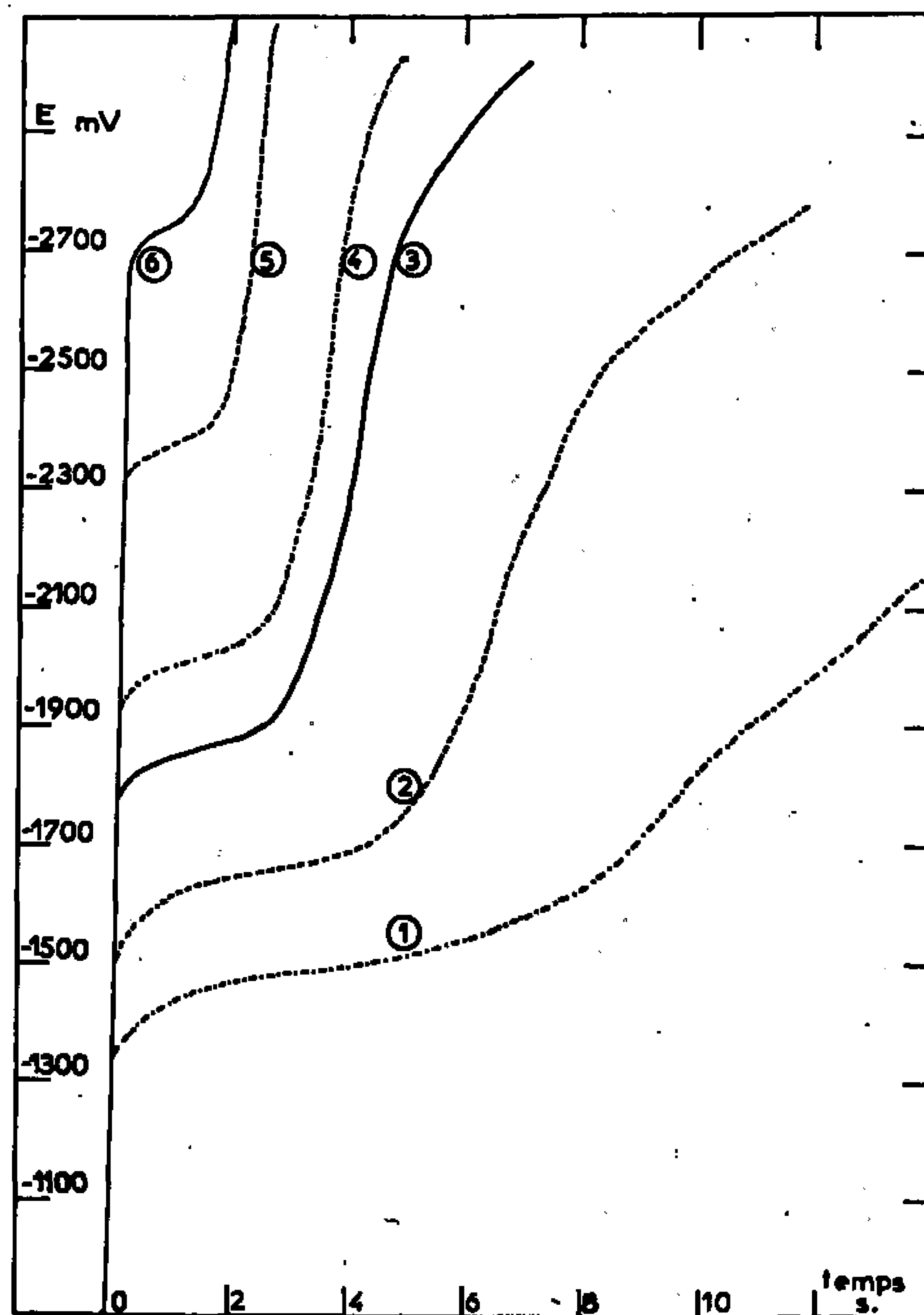


Fig. 2. — Courbes chronopotentiométriques.
Électrolyte solide : 314°C; | $CdCl_2$ | = 8.10^{-2} mole/kg.

dans le bain fondu qui est ensuite refroidi à la température désirée; les courbes chronopotentiométriques sont alors tracées avec les électrodes prises dans la masse solide.

La figure 1 montre l'influence des conditions initiales sur les courbes chronopotentiométriques tracées avec un courant régulé $i_0 = 5\ \mu$A. La première courbe est tracée avec une concentration initiale constante au voisinage de l'électrode (8.10^{-2} mole/kg); l'électrolyse est arrêtée lorsque le potentiel atteint $-2\,000$ mV, puis on attend 2 mn avant de tracer la courbe suivante; on procède ensuite de même pour les courbes qui suivent. Les courbes de décroissance du potentiel, après coupure du courant imposé, montrent une évolution assez lente des gradients de concentration au voisinage de l'électrode; on atteint une concentration sensiblement identique à la surface de l'électrode après le temps de diffusion de 2 mn

(potentiel : — 970 mV) mais les variations des temps de transition indiquent que les valeurs des gradients de concentration diminuent progressivement au cours des électrolyses successives.

La figure 2 montre l'influence des intensités régulées sur les valeurs des temps de transition, τ. Les courbes sont tracées en partant d'un même potentiel d'équilibre, — 900 mV, auquel on se ramène en réoxydant le chlorure de cadmium électrolysé au cours du tracé précédent. On obtient les valeurs suivantes à la température de 314°C :

Courbe n°...	1.	2.	3.	4.	5.	6.
i_0 (μA).........	5	7,5	10	12,5	18,75	25
τ (s)............	9,1	4,9	3,2	2,7	1,8	1,5

Le produit $i_0\tau^{1/2}$ augmente lorsque les courants chronorégulés croissent; le chlorure formé par réoxydation du cadmium déposé donne donc des gradients de concentration dont les valeurs augmentent au cours des tracés successifs.

Il semblerait intéressant d'étendre la chronopotentiométrie à des gaz réagissant au triple contact électrode, électrolyte solide, gaz, en utilisant la technique de l'électrode émergente ou la diffusion du gaz à travers une électrode perméable en contact avec un électrolyte solide.

Cette dernière étude, sur le chlorure de cadmium, montre que de nombreuses techniques d'électrochimie analytique peuvent être étendues aux électrolytes solides, en tenant compte des difficultés nouvelles qu'implique l'état solide, ainsi qu'on l'a réalisé au cours de précédents travaux.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) J. Hladik, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1966.
(2) J. Hladik, J. C. Fromont et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1106.
(3) J. Hladik et Mme G. Morand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 828.
(4) J. Hladik, *Electroch. Acta*, 12, 1967, p. 245.
(5) J. Hladik, Mlle J. Courtas et Mme G. Morand, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 6, 1967, p. 1041.
(6) J. Hladik, Y. Pointud et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 691.
(7) J. Hladik, Y. Pointud, Mlle M. C. Bellissent et Mme G. Morand, *J. Chim. Phys.*, (en cours de publication).

(Laboratoire de Physique générale,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Étude spectroscopique de la luminescence observée dans le verre, consécutive au passage d'un courant électrique à la température de la fusion pâteuse.* Note (*) de MM. **Louis Marsigny**, **Joseph Lebreton**, **Jacques Ferran** et **René Lagrange**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de l'arc, amorcée par chauffage dans le verre ordinaire, permet l'observation du spectre ultraviolet du radical libre SiO ($^1\Pi$ — $^1\Sigma$), de celui du silicium et de quelques éléments entrant dans la composition du verre.

Les émissions dues à SiO sont étudiées entre 2 250 et 2 800 Å.

Introduction. — La luminescence créée par l'arc s'amorçant à travers le verre chauffé est déjà connue [(1), (2), (3)]. Toutefois, les auteurs ayant décrit ce phénomène ont effectué leurs travaux dans le but d'étudier uniquement la conductibilité électrique du verre. Dans l'ensemble, ils ont délaissé le phénomène de luminescence, à l'exception de Grillet, qui s'est exclusivement intéressé aux émissions du sodium (4).

Appareillage. Mode opératoire. — Un dispositif permettant d'obtenir facilement l'arc dans un agitateur de verre ordinaire est décrit par Gastebois et Grillet, ce dernier auteur conseillant d'utiliser une self à noyau de fer, afin d'assouplir le réglage de l'intensité du courant électrique (4).

Au cours de nos expériences, l'arc fut produit en utilisant un statif de Grammont, le courant électrique étant amené par deux spires de fil de cuivre, distinctes, dont la distance est de l'ordre de 3 cm. Exception faite de la résistance propre du verre, la résistance du circuit est de l'ordre de 11 Ω, un rhéostat de 11,5 Ω y étant en outre intercalé en série.

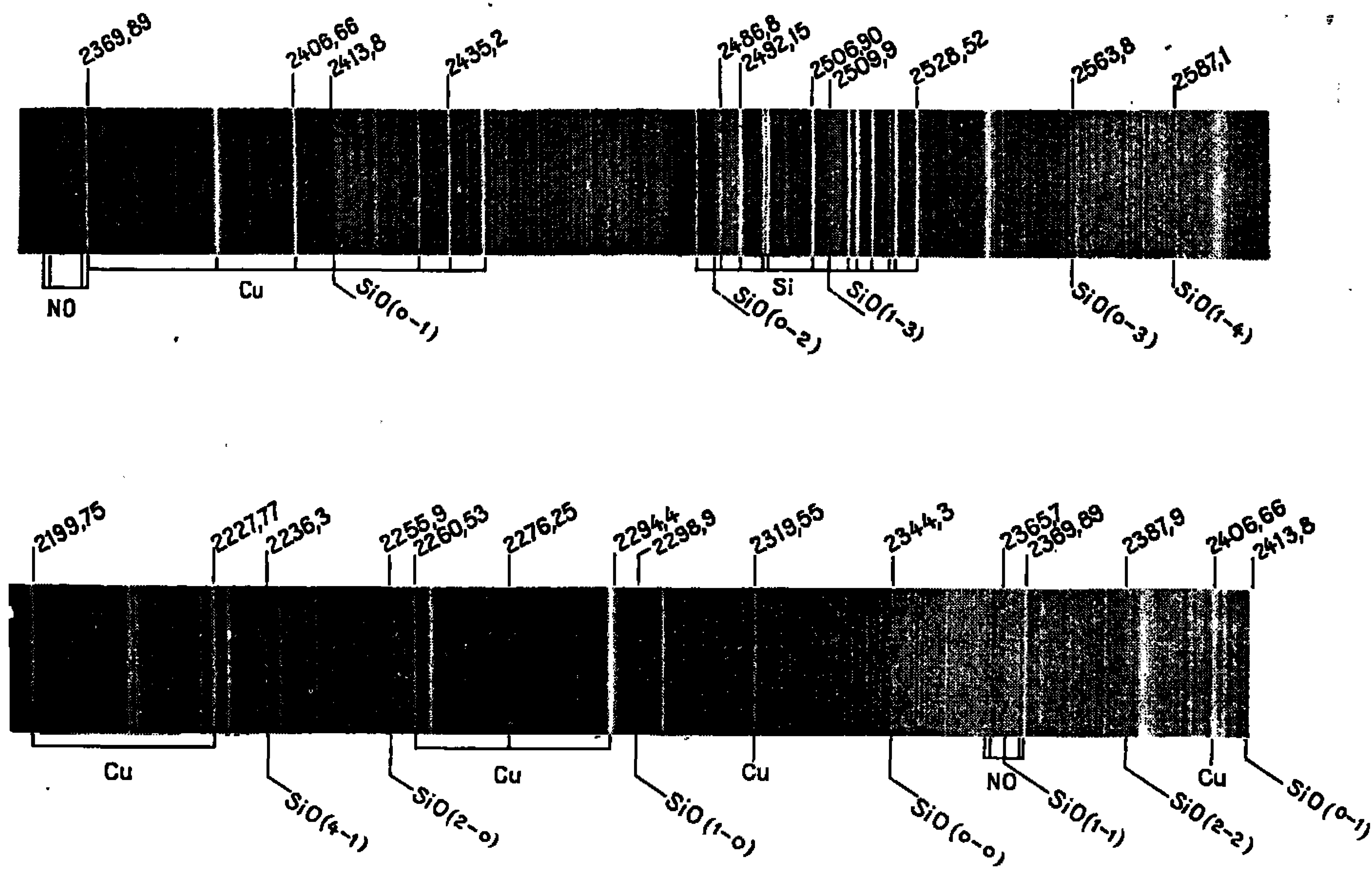
Durant 1 mn environ, la tige de verre, dont le diamètre est de l'ordre de 6 mm, est chauffée à l'aide d'un chalumeau. Dès le début de la scintillation du verre, qui se manifeste par l'émission d'éclairs très brefs, le chauffage est interrompu et simultanément, le rhéostat doit être réglé à la position correspondant à 11 Ω.

L'intensité de la luminescence augmente progressivement, l'intensité du courant électrique demeurant elle-même inférieure à 8 A. Le dégagement de chaleur dû à l'effet Joule devient tel que le verre se volatilise après 1 ou 2 mn tandis qu'une flamme longue de quelques centimètres apparaît, terminée par un panache élargi à sa partie supérieure.

Quelques secondes après l'apparition du phénomène lumineux, l'intensité de celui-ci diminue faiblement, de même que l'intensité du courant. Ensuite, le phénomène présente une recrudescence et deux ou trois « oscillations de relaxation » se produisent, au cours desquelles la durée de l'émission lumineuse maximale varie entre 10 et 30 s. Le panache est parfois bordé de vert, ce qui est dû aux émissions parasites du cuivre, dont nous observons les raies dans le spectre.

Enfin, l'expérience se termine avec la fusion complète du verre.

L'étude du spectre relatif à cette luminescence a été réalisée à l'aide d'un spectrographe de moyenne dispersion (Hilger Medium Quartz), puis d'un spectrographe de plus grande dispersion, du type Littrow (« Hilger Large Quartz »), dont les dispersions à 2 500 Å sont respectivement 12 et 3,5 Å/mm. Nous avons utilisé des plaques « Kodak OaO »



et « Ilford Zenith Astronomical », sensibles entre 2 000 et 5 000 Å dans les conditions opératoires.

Description des spectres. — Les longueurs d'ondes des émissions étudiées ont été mesurées par référence à un arc du cuivre, ce qui permet d'éliminer l'influence des raies parasites signalées précédemment (*figure*).

Le spectre, étudié entre 2 200 et 3 000 Å présente de nombreuses raies atomiques, dues au silicium pour la plupart, ainsi qu'un certain nombre de bandes dégradées vers le rouge, attribuées à l'émetteur SiO, dont l'observation est parfois gênée par les émissions parasites du système γ de NO. Signalons néanmoins que l'intensité des émission de NO est fortement diminuée lorsqu'on remplace les spires de cuivre par des spires d'aluminium.

Les raies du silicium, très intenses, apparaissent entre 2 300 et 2 530 Å, aux longueurs d'ondes suivantes :

λ (Å)............	2 303	2 514,3	2 524,1
	2 435,2	2 516,1	2 528,5
	2 506,9	2 519,2	—

En outre, il apparaît des raies individuelles et des doublets, dus au sodium et au potassium.

Raies individuelles.		Doublets (Å).	
2 302	(Na)	3 446,8–3 447,6	(K)
2 653	(Na)	4 043,0–4 046,3	(K)
2 347	(K)		

Il est à noter que la présence de toutes ces raies atomiques, connues, favorise la mesure de la longueur d'onde des têtes de bandes de SiO, les raies du cuivre étant peu groupées en général.

Onze bandes du système ($^1\Pi - {}^1\Sigma$) de Si O sont observées, dont le tableau suivant fournit les longueurs d'onde ([5]) :

Tableau annexe des longueurs d'onde (Å).

2 236,3	(4–1)	2 413,8	(0–1)
2 255,9	(2–0)	2 486,8	(0–2)
2 298,9	(1–0)	2 509,9	(1–3)
2 344,3	(0–0)	2 563,8	(0–3)
2 365,7	(1–1)	2 587,1	(1–4)
2 387,9	(2–2)		

Nous avons effectué l'analyse rationnelle de la bande (0, 1) située à 2 413,8 Å. Il a été observé 50 raies de la branche Q et les résultats obtenus confirment ceux de Lagerqvist et Uhler, ce qui permet d'identifier d'une manière formelle l'émetteur SiO ([6]).

Conclusion. — Cette technique originale de production du spectre de SiO semble intéressante quant à son application à d'autres substances, dont la résistivité présente les mêmes propriétés que celle du verre ordinaire.

En effet, la résistivité du verre décroît lorsque la température augmente, étant donnée la valeur négative de son coefficient de température ([7]). Il en résulte qu'au voisinage de la « fusion pâteuse », le verre devient conducteur et se comporte comme un électrolyte. L'effet Joule compensant les pertes de chaleur par rayonnement, le verre se ramollit d'abord, puis se vaporise. Il semble que la teneur en ions alcalins joue un rôle très important.

L'expérience n'est pas réalisable avec le verre « pyrex », dans lequel l'oxyde de bore incorporé diminue la mobilité des porteurs de charges ioniques.

La structure fine des bandes du système ($^1\Pi - {}^1\Sigma$) du radical SiO, qui sont observées, montre que cet émetteur est à l'état gazeux. On peut admettre, *a priori*, que ce radical résulte de la dislocation du silicate, mais il n'est pas à exclure sa formation par oxydation du silicium libre,

dont les raies très intenses sont observées. Sans doute la détermination de la température de rotation permettrait de préciser l'origine assez inattendue de cet émetteur, ce qui sera l'objet d'un prochain travail.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) L. GRILLET, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 296, octobre 1936.
(2) DELARUE, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 458, mai-juin 1961.
(3) *La Chimie à l'École* (U. R. S. S.), juillet-août 1960.
(4) GRILLET, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 482, février-mars 1965.
(5) PEARSE et GAYDON, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1962, p. 282.
(6) LAGERQVIST et UHLER, *Arkiv för Fysik*, 10, n° 6, p. 97, 98 et 99.
(7) SURUGUE, *Technique du Laboratoire*, III, C. N. R. S., 1965.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale du C. S. U. de Tours,*
Faculté des Sciences d'Orléans,
Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Sur une conformation probable du peroxyde de benzoyle en solution, d'après l'étude des bandes carbonyles en spectroscopie infrarouge.* Note (*) de M. CHRISTIAN FAYAT, présentée par M. Jean Lecomte.

L'examen des bandes d'absorption infrarouge des vibrations de valence des carbonyles serait en faveur d'une molécule de symétrie $\mathcal{C}_2$. Ce résultat est conforme à celui de Sax et Me Mullan [1] qui ont montré, par diffraction des rayons X, que la molécule de peroxyde de benzoyle épousait sensiblement la forme d'un dièdre droit, d'arête O—O.

Cette Note s'insère dans le contexte plus général de l'interaction des groupes carbonyles [2]. Nous examinons, ici, le cas de deux groupes CO séparés par deux atomes d'oxygène contigus.

Deux études aux rayons X ont porté sur le peroxyde de benzoyle. D'après Kasatochkin et coll. [3], la molécule serait de symétrie $\mathcal{C}_{2v}$ (*fig.* 3); par contre Sax et Me Mullan [1] interprètent leur spectre X par l'existence d'une conformation non plane (*fig.* 5).

Pour Bellamy [4], le peroxyde de benzoyle aurait une conformation *trans* de symétrie voisine de celle du groupe $\mathcal{C}_{2h}$ (*fig.* 1), mais où un groupe carbonyle serait dévié vers la liaison O-O (structure envisagée d'après le spectre infrarouge).

La diversité des solutions proposées nous conduit à étudier le problème de la conformation au moyen des méthodes mises au point dans l'étude des interactions entre carbonyles [(2), (5)].

SPECTRE INFRAROUGE. — Le spectre infrarouge présente deux bandes carbonyles dont les caractéristiques spectrales sont rassemblées dans le tableau I. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer », modèle 225; les fréquences ν_1 et ν_2 sont à 2 cm^{-1} près, environ, et la limite supérieure de l'incertitude absolue sur les intensités intégrées est supposée égale à 8 %.

TABLEAU I.

Solvants.	ν_1.	ν_2.	A_1 (*).	A_2.	$\frac{A_1}{A_2}$.	$(\Delta\nu_{\frac{1}{2}})_1$ (**).	$(\Delta\nu_{\frac{1}{2}})_2$.
Hexane	1776	1797	3,46	1,40	2,5	6	8
CCl_4	1771	1793	4,05	1,50	2,7	9	10,5
Acétonitrile	1767	1789	4,25	1,58	2,7	10,3	10,5
Nujol	1760	1784	–	–	3 (†)	–	–
Film solide	1760	1784,5	–	–	3 (†) 2,4 (R)	–	–

(*) A_1 est l'intensité intégrée de la bande de basse fréquence ν_1; 1 unité d'intensité = 10^4 $mole^{-1}.l.cm^{-2}$.

(**) $(\Delta\nu_{1/2})_1$ est la demi-largeur, en cm^{-1}, de la bande de faible fréquence.

(†) Rapports évalués par la mesure directe des aires des bandes; les valeurs sont très approximatives, en raison de la forme même des bandes ν_1 et ν_2.

(R) Rapport évalué par la méthode de Ramsay [6].

Les valeurs respectives des fréquences ν_1 et ν_2 et des rapports A_1/A_2 dans la solution et dans le solide cristallisé, sont proches les unes des autres et témoignent sans doute en faveur d'une conformation voisine dans ces différentes phases.

Nous interprétons la présence de deux bandes d'absorption d'intensités inégales par l'existence des mouvements en phase et en opposition de phase des deux carbonyles.

ATTRIBUTION DE LA NATURE DES BANDES. — Nous avons constaté que la vibration en opposition de phase se différenciait de la vibration en phase par une variation plus importante de la fréquence (5) et de l'intensité

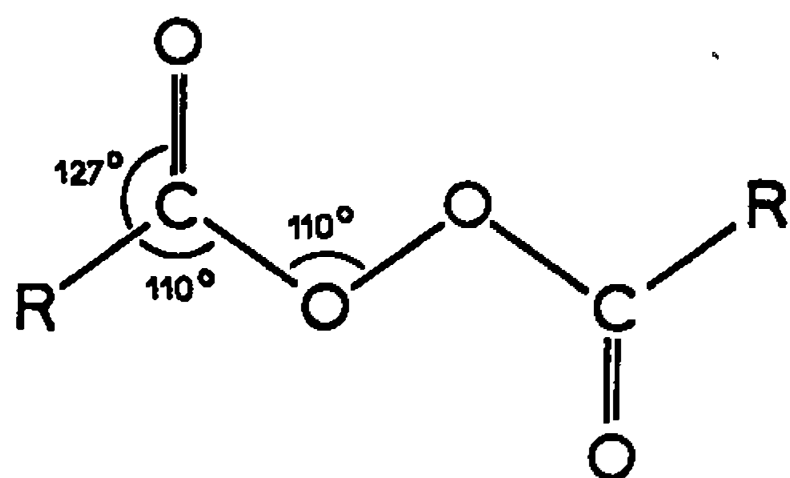


Fig. 1.

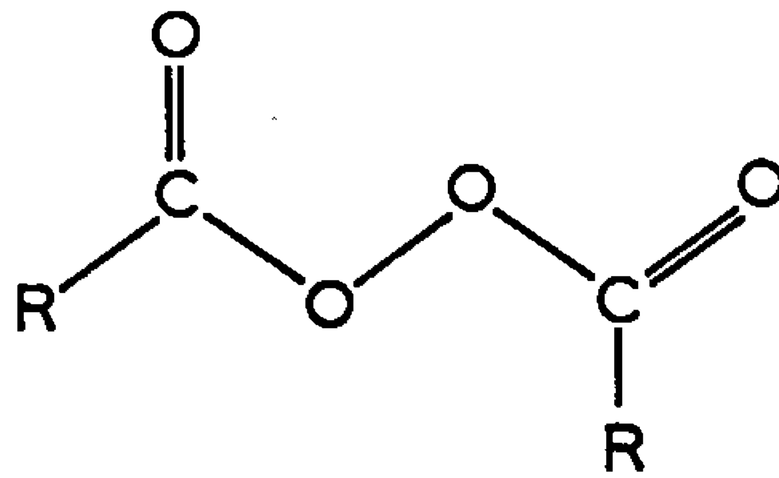


Fig. 2.

Fig. 1 : Symétrie $\mathcal{C}_{2h}$.
Fig. 2 : Symétrie $\mathcal{C}_s$.

absolue de la bande d'absorption (6), provoquée par un changement de solvant.

Le tableau I montre que l'intensité de la bande A_1 est nettement plus affectée par le solvant que l'intensité de la bande A_2, nous permettant ainsi de considérer la bande de basse fréquence comme caractéristique de la vibration en opposition de phase.

Cette détermination n'est pas contredite par l'évolution comparée des fréquences $\nu_2 = f(\nu_1)$, étudiée dans une série de solvants. La pente de la droite de régression est de 41° (coefficient de corrélation : 0,985) et l'étude statistique montre qu'elle reste significativement inférieure à 45° (d'après le « test *t* » de Student-Fisher appliqué, ici, à une série comportant 36 degrés de liberté).

CHOIX D'UNE CONFORMATION. — Compte tenu de l'encombrement moléculaire, nous nous sommes limité à envisager six conformations, sinon également probables, du moins possibles.

Les trois dernières structures tiennent compte de l'éventualité, comme dans l'eau oxygénée, d'une structure non plane de la molécule.

Ces schémas de principe indiquent la position relative des carbonyles.

TABLEAU II.

Groupes de symétrie...	$\mathcal{C}_{2h}$.	$\mathcal{C}_s$.	$\mathcal{C}_{2v}$.	$\mathcal{C}_1$.	$\mathcal{C}_2$.	$\mathcal{C}_2$.
Figures........	1	2	3	4	5	6
$\frac{A_1}{A_2}$ calculé.....	∞	0,42	0,57	0,26	2,13	38,5

Nous fondant sur la validité de l'hypothèse des moments de liaison ([2]), nous avons calculé le rapport théorique A_1/A_2 des intensités, pour chacune des six conformations (tableau II), en prenant pour valeurs numériques des angles celles qui sont déterminées par les rayons X ([1]):

$$(O—\hat{O}—C) = (O—\hat{C}—C_6H_5) = 110^o; \qquad (O = \hat{C}—C_6H_5) = 127^o,$$

et l'angle entre les deux plans (structures 4, 5 et 6) est pris égal à 90° [Kasatochkin trouve $O—\hat{O}—C = 113^o$ ([3])].

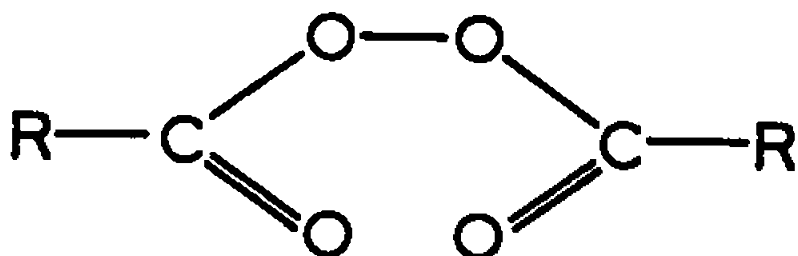


Fig. 3 : Symétrie $\mathcal{C}_{2v}$.

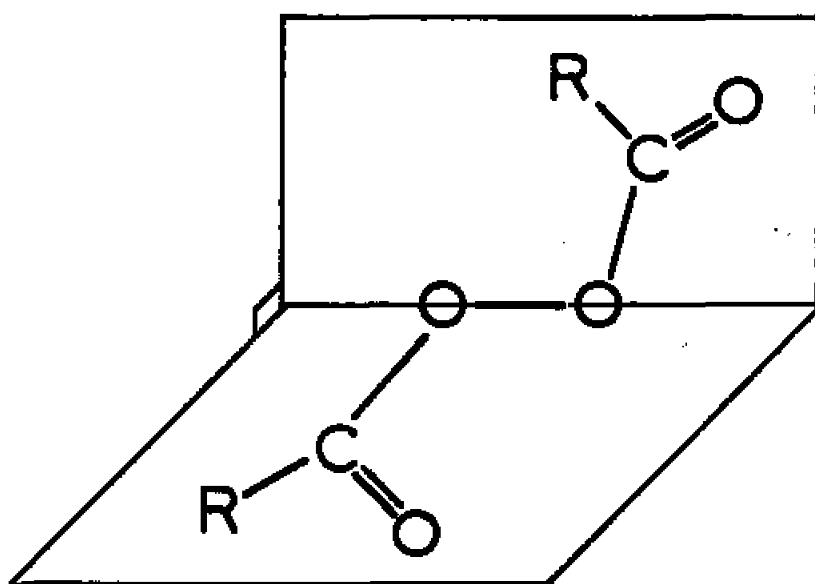


Fig. 4 : Symétrie $\mathcal{C}_1$.

Le calcul paraît exclure, d'une part la structure 3 de Kasatochkin qu'on ne pourrait admettre, à la rigueur, qu'en intervertissant arbitrairement la symétrie des bandes ([7]), et d'autre part la structure envisagée par Bellamy. Par contre le calcul aboutit à une valeur concordante avec l'expérience dans l'hypothèse d'une molécule de symétrie $\mathcal{C}_2$ (*fig.* 5), où l'axe de symétrie, perpendiculaire à la liaison O—O en son milieu, est dans le plan bissecteur du dièdre droit (dans cette symétrie, nous faisons abstraction de la position relative exacte des plans des radicaux phényles). L'écart entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique a plusieurs causes, en particulier :

— la simplicité de l'hypothèse sur la composition des moments;

— les vibrations C=O ont été supposées « localisées »;

— les angles de liaison de la molécule en solution ne sont pas connus en toute rigueur (ici, ils sont déduits du solide); de même dans le solide, outre la difficulté d'une mesure expérimentale de A_1/A_2, la molécule insérée dans le réseau cristallin est soumise aux effets perturbateurs des molécules voisines.

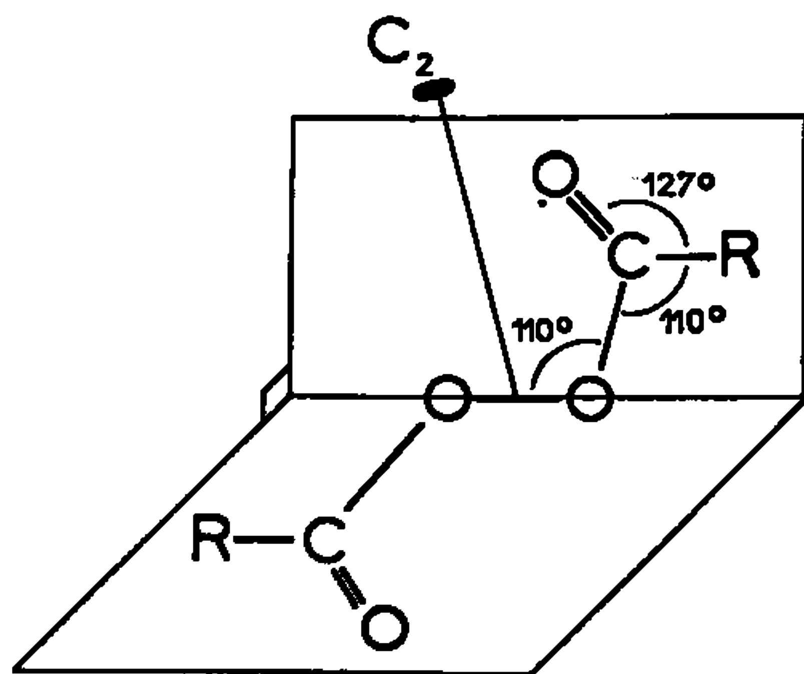


Fig. 5.

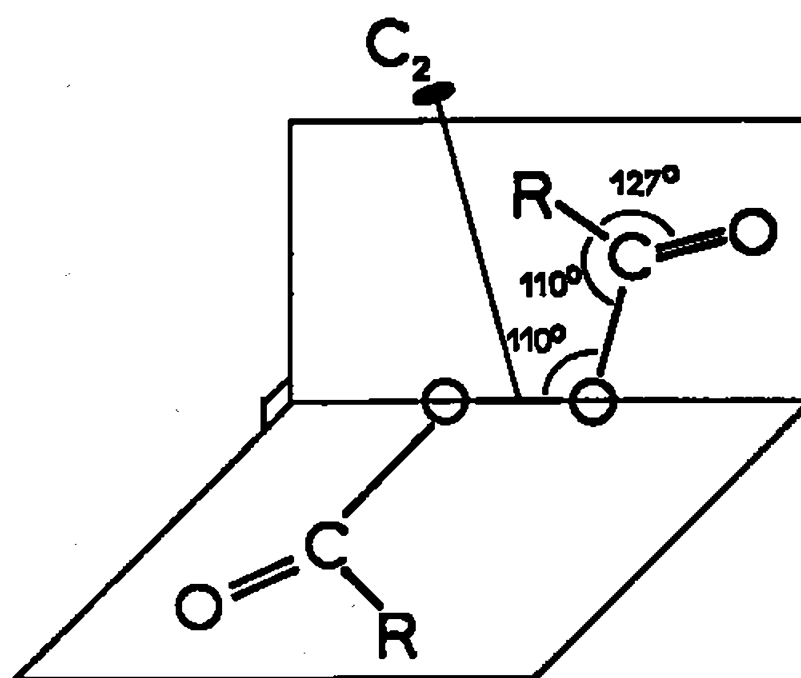


Fig. 6.

Fig. 5 : Symétrie $\mathcal{C}_2$.
Fig. 6 : Symétrie $\mathcal{C}_2$.

Conclusion. — Le spectre infrarouge est en faveur d'une conformation de type $\mathcal{C}_2$ (*fig.* 5) dans la solution comme dans le solide, résultat précédemment établi par Sax et Me Mullan par diffraction des rayons X. Il ne semble pas qu'une distinction fondamentale doive être établie entre la structure de la molécule dans le cristal et la structure de la molécule en solution.

Dans cette hypothèse, les bandes carbonyles sont alors respectivement de symétrie $B(\nu_1)$ et $A(\nu_2)$.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) M. Sax et R. K. Mc Mullan, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 281.
(2) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 345.
(3) V. Kasatochkin, S. Perlina et K. Ablesova, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 47, 1945, p. 36; *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 47, 1945, p. 37 [*C. A.*, 40, 1946, p. 4044].
(4) L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts et R. L. Williams, *Z. Electrochem.*, 64, 1960, p. 563.
(5) C. Fayat, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 1107.
(6) Résultats non publiés.
(7) C. Fayat, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1967.
(8) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1962, p. 72.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Amélioration de la résistance à la corrosion d'aciers spéciaux à caractéristiques mécaniques élevées.* Note (*) de MM. **Gérard Pinard Legry** et **Jean Montuelle**, transmise par M. Georges Chaudron.

Par diffusion d'un dépôt électrolytique de chrome ou de nickel sur des aciers spéciaux martensitiques à hautes caractéristiques, on crée une couche austénitique inoxydable qui confère à ces aciers une bonne résistance à la corrosion et en particulier à la fragilisation par l'hydrogène.

Les aciers spéciaux à caractéristiques mécaniques élevées possèdent pour la plupart, une structure au moins partiellement martensitique; ils acquièrent leurs propriétés mécaniques optimales, par un revenu à température moyenne après trempe martensitique; c'est le cas, en particulier, de l'acier « Maraging » à 18 % de Ni, et des aciers inoxydables comme le 18/8 très pur [1] et le 17-4 PH (17 % de Cr, 4 % de Ni, durcissable par précipitation).

Malheureusement, ces alliages à l'état durci, ne résistent que médiocrement à de nombreux milieux corrosifs; en outre, ils présentent des risques de fragilisation par l'hydrogène d'autant plus sévères qu'ils ont été traités pour un durcissement final plus important.

TABLEAU I.

Composition des aciers étudiés.

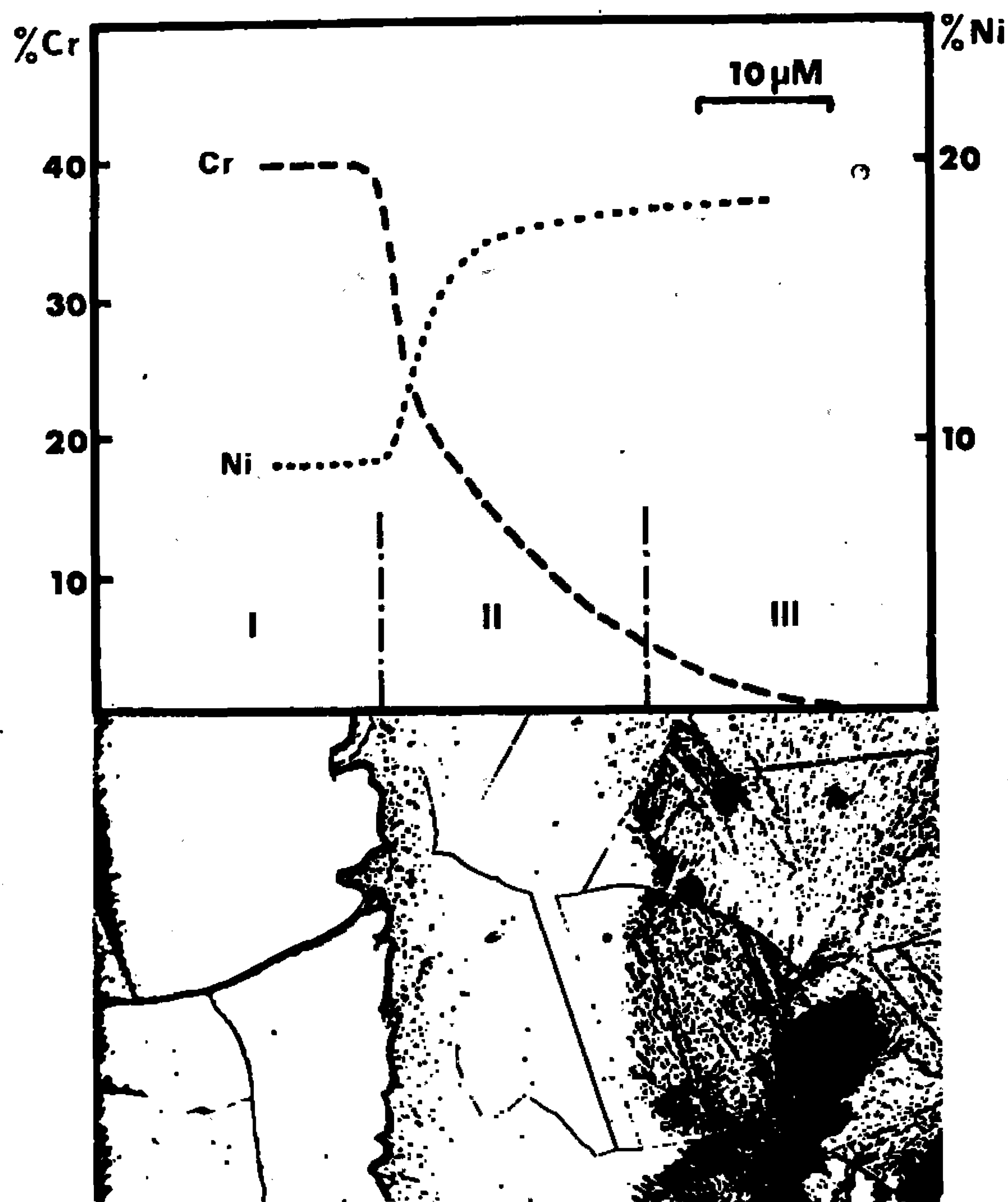
	C.	Cr.	Ni.	Co.	Mo.	Ti.	Cu.	Si.	Mn.
Acier Maraging..........	0,029	–	17,7	8,9	4,95	0,81	–	–	0,05
Acier 18-8 très pur.......	0,0015	18	8	–	–	–	–	–	–
Acier 17-4 PH...........	0,050	16,3	4,2	–	–	–	3,85	0,66	0,39

Nous avons envisagé un moyen convenable de protection de ce genre d'aciers spéciaux : il consiste à créer en surface une couche protectrice présentant deux caractéristiques principales :

— être de structure cubique à faces centrées; on connaît en effet, la bonne résistance à la fragilisation par l'hydrogène de la structure austénitique et sa très faible perméabilité à l'hydrogène [2];

— avoir une bonne tenue à la corrosion généralisée et une aptitude à la passivation comparables à celles que confère une composition chimique voisine de celles des aciers inoxydables classiques.

Dans le cas de l'acier « Maraging », la diffusion de chrome permettra de créer cette couche d'austénite inoxydable; par contre, dans le cas des aciers contenant déjà du chrome (18-8 très pur, 17-4 PH), la diffusion d'un élément gammagène comme le nickel permettra la formation d'une couche superficielle d'austénite dans laquelle toute transformation martensitique sera impossible. Dans nos expériences l'élément diffusant, chrome



Coupe micrographique
réalisée sur un échantillon d'acier « Maraging » chromé et recuit 24 h à 1100°C.

I. Zone ferritique riche en chrome;
II. Zone austénitique;
III. Zone martensitique.

Le diagramme supérieur indique la composition en chrome et en nickel de ces différentes zones, déterminée à la microsonde électronique de Castaing.

ou nickel, est déposé sur l'échantillon par voie électrolytique; la diffusion est réalisée sous vide vers 1100°C pendant des durées variables; nous avons également étudié des aciers « Maraging » chromisés en phase gazeuse à 1050-1100°C, par le procédé ONERA-Galmiche.

La micrographie de la figure représente la succession des phases obtenues après un recuit à 1100°C d'une éprouvette d'acier « Maraging » chromée électrolytiquement; l'analyse à la microsonde électronique de Castaing permet de préciser la composition chimique de ces phases.

Le recuit de diffusion du chrome est effectué à température assez élevée (1100°C) et entraîne donc un grossissement du grain de l'acier; nous avons vérifié que ce phénomène n'avait pas de répercussion sensible sur les propriétés mécaniques.

Dans le domaine de la corrosion (3), nous avons particulièrement étudié la fragilisation par l'hydrogène. Dans ce but, nous déterminons la durée de vie d'éprouvettes fléchies sous charge constante et simultanément polarisées cathodiquement dans une solution d'acide sulfurique saturée en anhydride arsénieux.

Dans le cas de l'acier « Maraging » les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de structure et de composition superficielles différentes comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

Résultats d'essais de fragilisation par l'hydrogène de l'acier « Maraging » (200 kg/mm²).

(Contrainte : 50 kg/mm²; densité de courant : 40 mA/cm²; température : 25°C.)

Échantillon.	Durée de vie moyenne.
Acier « Maraging » durci non protégé	15 mn
Acier « Maraging » durci après chromage et diffusion, ou après chromisation	>150 h
Acier « Maraging » durci après décapage de la couche externe ferritique riche en chrome :	
Épaisseur d'austénite 15 μm	8 h
Épaisseur d'austénite 40 μm	>100 h

On observe l'excellente résistance à la fragilisation par l'hydrogène de l'acier présentant une zone externe ferritique très riche en chrome. Si cette couche est décapée jusqu'à mise à nu de l'austénite, les durées de vie sont encore très supérieures à celles qui caractérisent l'acier non protégé; elles dépendent toutefois de l'épaisseur de la couche austénitique : les couches minces retardent sensiblement l'apparition de la fragilisation tandis que les couches épaisses (d'épaisseur supérieure à 30-40 μm) sont pratiquement imperméables à l'hydrogène et protègent donc très efficacement la structure austéno-martensitique sous-jacente. Nous avons mis en évidence directement la perméabilité des couches les plus minces en les isolant par voie chimique et en les observant micrographiquement au cours d'une polarisation cathodique par une technique analogue à celle de M. Dadian (4).

Nous avons obtenu des améliorations analogues avec l'acier 18/8 très pur ou le 17/4 PH, rendus superficiellement austénitiques par diffusion de nickel puis revenus jusqu'à obtention de la charge de rupture maximale (de l'ordre de 140 kg/mm² pour ces deux alliages).

Le tableau III présente les principaux résultats relatifs à l'acier 17/4 PH.

TABLEAU III.

Résultats d'essais de fragilisation par l'hydrogène de l'acier 17-4 PH.
(Contrainte : 60 kg/mm²; densité de courant : 40 mA/cm²; température : 25°C.)

Échantillon.	Durée de vie moyenne.
Acier 17-4 PH durci non protégé................	20 mn
Acier 17-4 PH durci après nickelage et diffusion....	>150 h
Acier 17-4 PH idem après décapage (épaisseur de l'austénite : 15 μm; composition en surface : 20 % Ni)................................	60 h

(*) Séance du 6 décembre 1967.

[1] M. CUNHA BELO, J. MONTUELLE, et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5085.

[2] J. H. SHIVELY, R. F. HEHEMANN et A. R. TROIANO, *Corrosion*, 22, 1966, p. 253.

[3] G. PINARD LEGRY et J. MONTUELLE, *Corrosion, traitements, protection, finition* (à paraître).

[4] M. DADIAN, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1961; *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 375.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de l'influence de la température sur la limite élastique des alliages durcis par phase cohérente et ordonnée.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Castagne**, **Francis Lecroisey** et **André Pineau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le calcul de l'énergie d'activation pour le franchissement par cisaillement de particules, permet de prévoir une faible influence de la température sur la limite élastique des alliages durcis par précipitation cohérente et ordonnée.

Les alliages réfractaires base nickel durcis par précipitation de particules cohérentes et ordonnées de $Ni_3(TiAl)$ présentent une courbe classique de durcissement en fonction de la taille des particules ([1]). Comme il a été montré la partie de la courbe pour laquelle la limite élastique augmente avec la taille des particules correspond au cisaillement de celles-ci par les dislo-



Fig. 1.



Fig. 2.

cations. Le franchissement par cisaillement se manifeste en microscopie électronique par la présence d'empilements (*fig.* 1). A partir de ces observations, il est possible de calculer la valeur de γ_p, tension de surface due au désordre créé par le passage de la dislocation ([2]). Au-delà d'une taille critique R_c des particules, celles-ci sont contournées suivant le mécanisme d'Orowan ([3]) et donnent lieu à la formation de boucles (*fig.* 2).

Pour rendre compte de la variation de la limite élastique avec la taille des particules, un modèle a été proposé ([1]). Comme on ne tient pas compte

de l'effet de la température, ce modèle n'est valable en toute rigueur qu'au zéro degré absolu. Pour interpréter les valeurs de la limite élastique, obtenues à une température donnée, il faut tenir compte de l'agitation thermique et déterminer l'énergie d'activation ΔH pour le franchissement des particules.

Ce calcul a été fait par Guyot [4] quand les particules sont contournées. On peut également déterminer ΔH quand elles sont cisaillées à l'aide du schéma indiqué à la figure 1. On admet dans le calcul que L est indépendant de la contrainte appliquée. On étudie le cas où la fraction volumique précipitée est constante, soit $2R/L = \text{Cte}$. On étudie le cas où l'on peut négliger

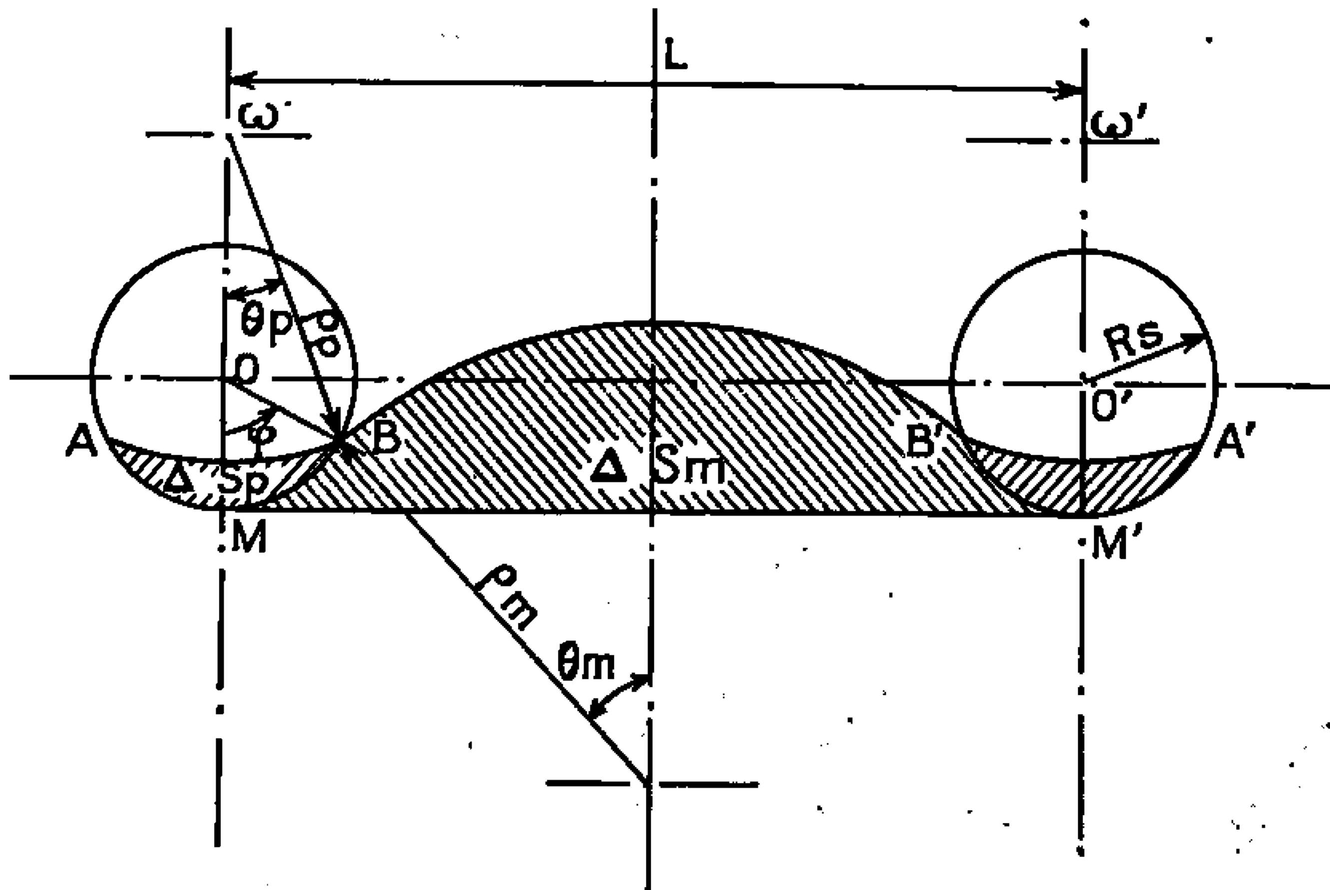


Fig. 3.

les contraintes de cohérence entre la matrice et le précipité et où $\gamma_p \gg \gamma_s$, γ_s étant la tension de surface de l'interface matrice-précipité créée par le passage de la dislocation.

Sous l'action d'une contrainte effective donnée résolue dans le plan de glissement, la dislocation prend une position d'équilibre de départ ABB'A' repérée par l'angle φ (*fig.* 3). Une position d'équilibre est définie par

$$\rho_m = \frac{\tau_m}{\sigma b}; \qquad \rho_p = \frac{\tau_p}{\gamma - \sigma b}; \qquad \frac{L}{2} = \rho_m \sin\theta_m + \rho_p \sin\theta_p.$$

$$\sin\theta_p = \frac{Rs}{\rho_p}\sin\varphi \qquad \text{et} \qquad \frac{d(\Delta E)}{d\varphi} = 0;$$

ΔE est l'énergie qu'il faut fournir pour faire passer la dislocation d'une position de référence arbitraire MM' à une position définie par φ,

$$\Delta E = \tau_m \Delta l_m + \tau_p \Delta l_p - \sigma b \Delta S_m - (\sigma b - \gamma_p) \Delta S_p.$$

A l'aide des équations donnant l'équilibre, on obtient

$$2\cos\varphi[\tau_p \cos\theta_p - \tau_m \cos\theta_m] + \sin\varphi[2\gamma_p Rs \sin\varphi - \sigma b L] = 0.$$

Premier cas : $\tau_m = \tau_p$. — Ce cas correspond en première approximation à celui où la matrice et le précipité ont les mêmes modules élastiques.

On a alors $\theta_m = \theta_p$ (c'est-à-dire qu'il y a raccordement tangentiel en B et B' et $\sin\varphi = \sigma b L / 2\gamma_p R s$) :

$$\Delta H^{cis} = \Delta E(\pi - \psi) - \Delta E(\psi),$$

soit

$$\Delta H^{cis} = \gamma_p R s^2 (\pi - 2\psi - \sin 2\psi) \qquad \text{avec} \quad \sin\psi = \frac{\sigma b L}{2\gamma_p R s},$$

valeur également obtenue par Fontaine [5].

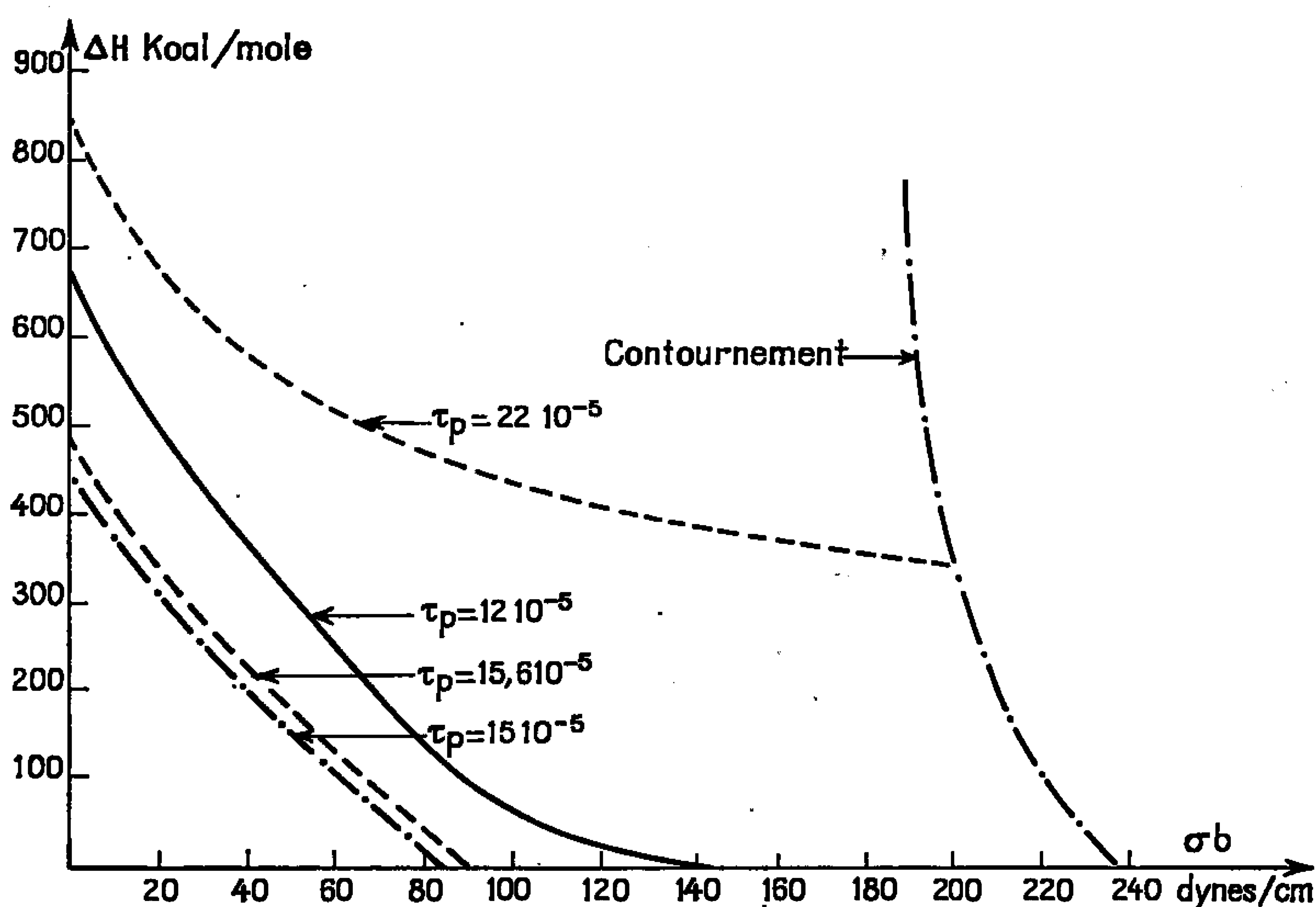


Fig. 4.

ΔH, cisaillement et contournement.
$Rs = 22$ Å, $f = 0{,}3$, $\tau_m = 15.10^{-5}$ dynes.

La contrainte au zéro degré absolu est donnée par $\Delta H = 0$, soit

$$\sigma = \sigma_c^{cis} = \frac{2\gamma_p R_s}{bL}.$$

Au voisinage de τ_c,

$$\Delta H = \frac{8\sqrt{2}}{3}\gamma_p R s^2 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Deuxième cas : $\tau_m \neq \tau_p$. — Il correspond au cas qui se présente le plus souvent. La valeur de ΔH n'a pas pu être obtenue analytiquement et a été déterminée par un calcul sur machine pour $Rs = 22$ Å, $L = 110$ Å, $\tau_m = 15.10^{-5}$ dynes et diverses valeurs de τ_m/τ_p (*fig.* 4).

Pour un essai de traction effectué à une température donnée T, si l'activation thermique de la déformation plastique est fonction uniquement du mode de franchissement des particules, on a $\varepsilon' = \varepsilon_0^0 e^{-\Delta H(\sigma)/kT} \varepsilon_0^0 \simeq \rho \nu_D b^2$

où ρ est la densité de dislocation, ν_0 la fréquence de Debye. Cette relation permet de déterminer la variation de la limite élastique en fonction de la température. En effet, au voisinage du zéro degré absolu, on a

$$\sigma = \sigma_c \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \qquad \text{avec} \quad T_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3} \frac{\gamma_p R s^2}{\operatorname{Log} \frac{\varepsilon_0^0}{\varepsilon'}}.$$

La valeur de γ_p n'est pas connue de façon précise. Elle peut être estimée à $\gamma_p \simeq 220$ ergs/cm² (²). Pour $Rs = 25$ Å, $\rho = 10^6/\text{cm}^2$, $\nu_D = 10^{13}$, $\varepsilon' = 2.10^{-4}\,\text{s}^{-1}$, on obtient $\varepsilon_0^0 \simeq 6.10^3$, soit $T_0 = 10^4$ °K. Une telle valeur de T_0 conduit donc à une faible diminution de la limite élastique quand la température augmente. En effet, pour $T = 300$ °K,

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_c} = \frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c} \simeq \frac{1}{10}.$$

Les valeurs obtenues par Guyot (⁴) pour le contournement prévoient de même une faible influence de la température. Il est donc justifié d'utiliser un modèle valable en toute rigueur au zéro degré absolu pour interpréter les essais réalisés à une température donnée.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(¹) J.-L. Castagne, *J. Phys.*, 27, juillet-août 1966, PC 3, p. 233.
(²) J.-L. Castagne, A. Pineau et M. Sindzingre, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1464.
(³) E. Orowan, *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. of Metals, 1948, p. 451.
(⁴) P. Guyot, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 941.
(⁵) G. Fontaine, Communication personnelle.

(*Laboratoire des Matériaux*
de l'École Nationale Supérieure des Mines,
60, *boulevard Saint-Michel*, *Paris*, 6ᵉ.)

MÉTALLURGIE. — *Sur la loi de croissance des particules de graphite dans un alliage* Fe-C-Si *du type acier hypereutectoïde ayant subi une trempe martensitique suivie d'un maintien isotherme de germination de* 24 h *à* 420°C. Note (*) de MM. ABDERRAHMAN BENABDERRAZIK et RENÉ FAIVRE transmise par M. Georges Chaudron.

Les particules de graphite croissent selon un processus diffusionnel d'énergie d'activation comprise entre 29 000 et 33 000 cal/at-g.

Notre étude a porté sur un alliage de composition : C, 1,0 %; Si, 2,0 %. Homogénéisable en structure austénitique, cet alliage est du type acier hypereutectoïde. Nous l'avons élaboré sous vide, au four à induction, à partir de fer ex-carbonyle dont les impuretés majeures sont C, 400.10^{-6}, N_2, 220.10^{-6} et O_2 2200.10^{-6}, de carbone spectrographiquement pur et

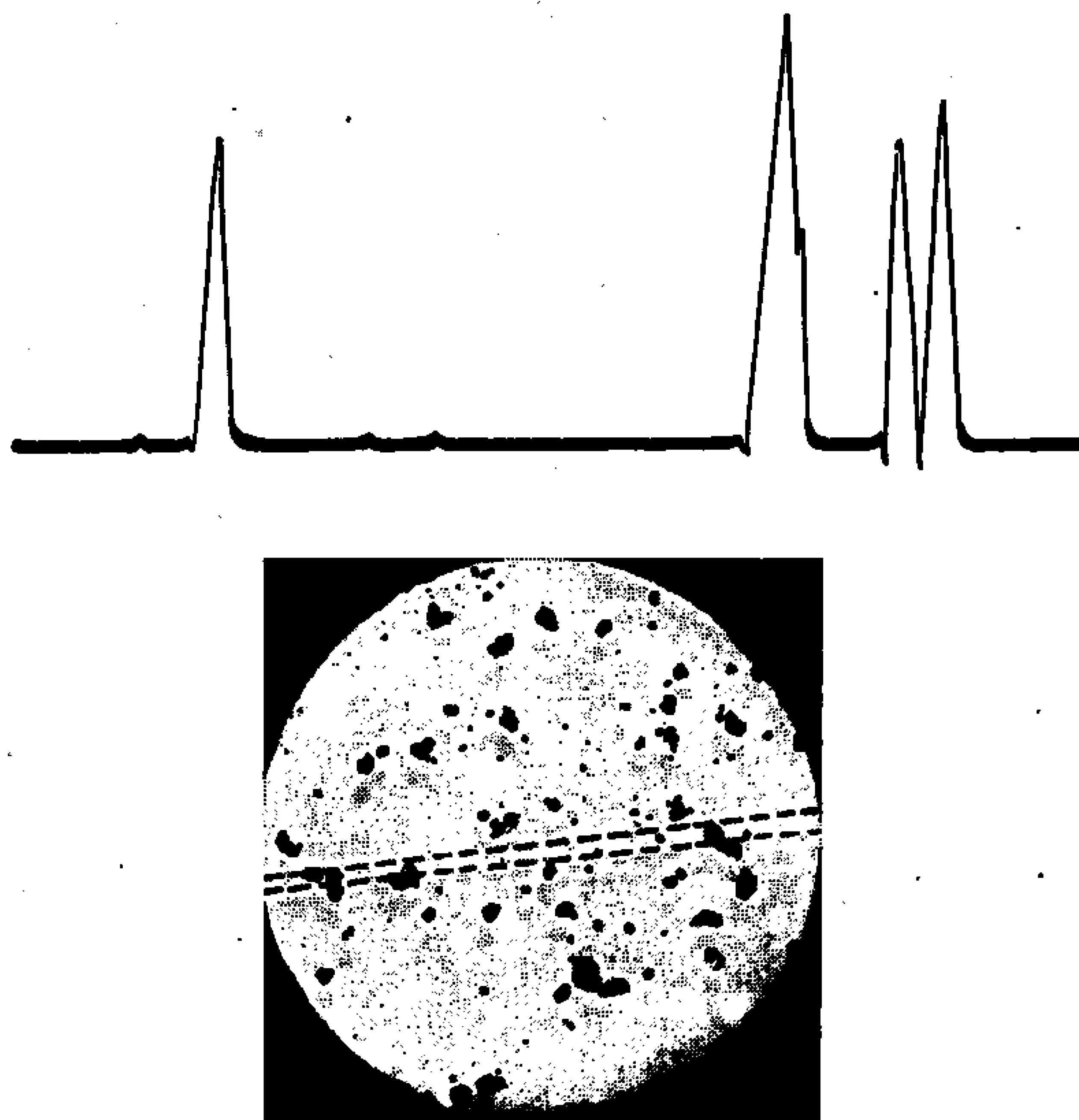


Fig. 1. — Enregistrement microphotométrique d'une micrographie (G × 1000) révélant de fines particules de graphite. La trace sur la micrographie indique la zone explorée.

Polissage au diamant de 0,25 μ; largeur du faisceau lumineux : 2 mm à G = × 1.000 soit 2μ.

de silicium à 99,9 % Si [(1), (2)]. Nous l'avons austénitisé à 1000°C puis trempé de cette température jusqu'à — 196°C avec un étage intermédiaire de trempe à 0°C [(1), (2), (3)]. Nous l'avons ensuite soumis à un maintien isotherme de germination à 420°C [(1), (2)]. Nous avons montré, dans une précédente Note (1), que ce traitement crée des germes actifs de graphi-

tisation qui proviennent de la transformation du carbure ε en carbure χ (ou de Hägg) puis du carbure ε en cémentite Fe_3C.

Le diamètre moyen $\overline{D}$ des particules de graphite formées à 716°C est déterminé par enregistrement microphotométrique de micrographies optiques de grossissement G × 1000. Les bords des particules qui sont très irréguliers et flous sur la plaque photographique se traduisent, sur l'enregistrement, par une discontinuité très nette (*fig.* 1) qui permet un pointé précis ([2]). Pour obtenir des résultats reproductibles, il est indispensable de polir de façon très soignée la surface de l'alliage à la pâte de diamant de 0,25 μ, d'utiliser une émulsion photographique à grain très fin, de choisir une fois pour toutes l'intensité de l'éclairage et le temps de pose, de développer chaque série de 10 plaques relatives au même échantillon dans un révélateur toujours neuf, à une température rigoureusement constante et égale à 20°C et pendant très exactement 4 mn. Le fixateur d'une série de 10 plaques est toujours neuf.

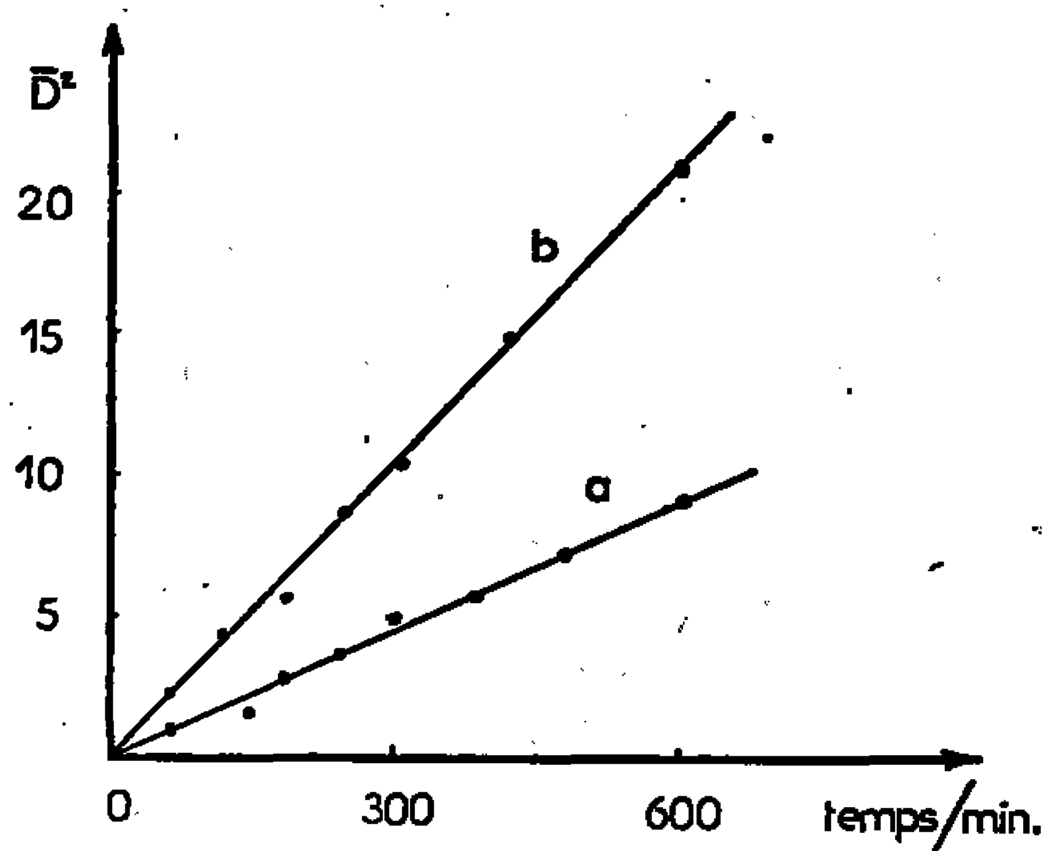


Fig. 2. — Loi linéaire de variation de $\overline{D}^2$ carré du diamètre moyen des particules de graphite en fonction du temps pour un alliage trempé jusqu'à — 196°C :

(*a*) maintenu 24 h à 420°C; (*b*) brut de trempe.

La figure 2 permet de comparer un alliage trempé puis maintenu 24 h à 420°C (*a*) et un alliage brut de trempe (*b*). On porte $\overline{D}^2$, carré du diamètre moyen des particules, en fonction de la durée de maintien de graphitisation à 716°C. Chaque point expérimental représente la valeur moyenne obtenue sur 10 plaques micrographiques enregistrées chacune 2 fois au microphotomètre.

On voit que $\overline{D}^2$ est une fonction linéaire du temps dans les deux cas (*a*) et (*b*) c'est-à-dire que la croissance des particules se fait suivant une loi parabolique ce qui est l'un des caractères d'un processus diffusionnel. Cependant, cette croissance est beaucoup moins rapide dans l'alliage prétraité à 420°C contenant des germes actifs de graphite très nombreux

et très dispersés [(1), (2)] que dans l'alliage brut de trempe dans lequel les germes sont beaucoup plus rares [(1), (2)]. Le volume de matrice épuisé par un germe est évidemment beaucoup plus petit dans le premier cas que dans le second.

L'énergie d'activation Q de chacun de ces deux processus de graphitisation a été déterminée à partir des courbes de dilatométrie isotherme qui représentent les variations de la grandeur $(\pi\bar{\nu}/6)^{1/3}\,\overline{D}.\ \bar{\nu}$, nombre

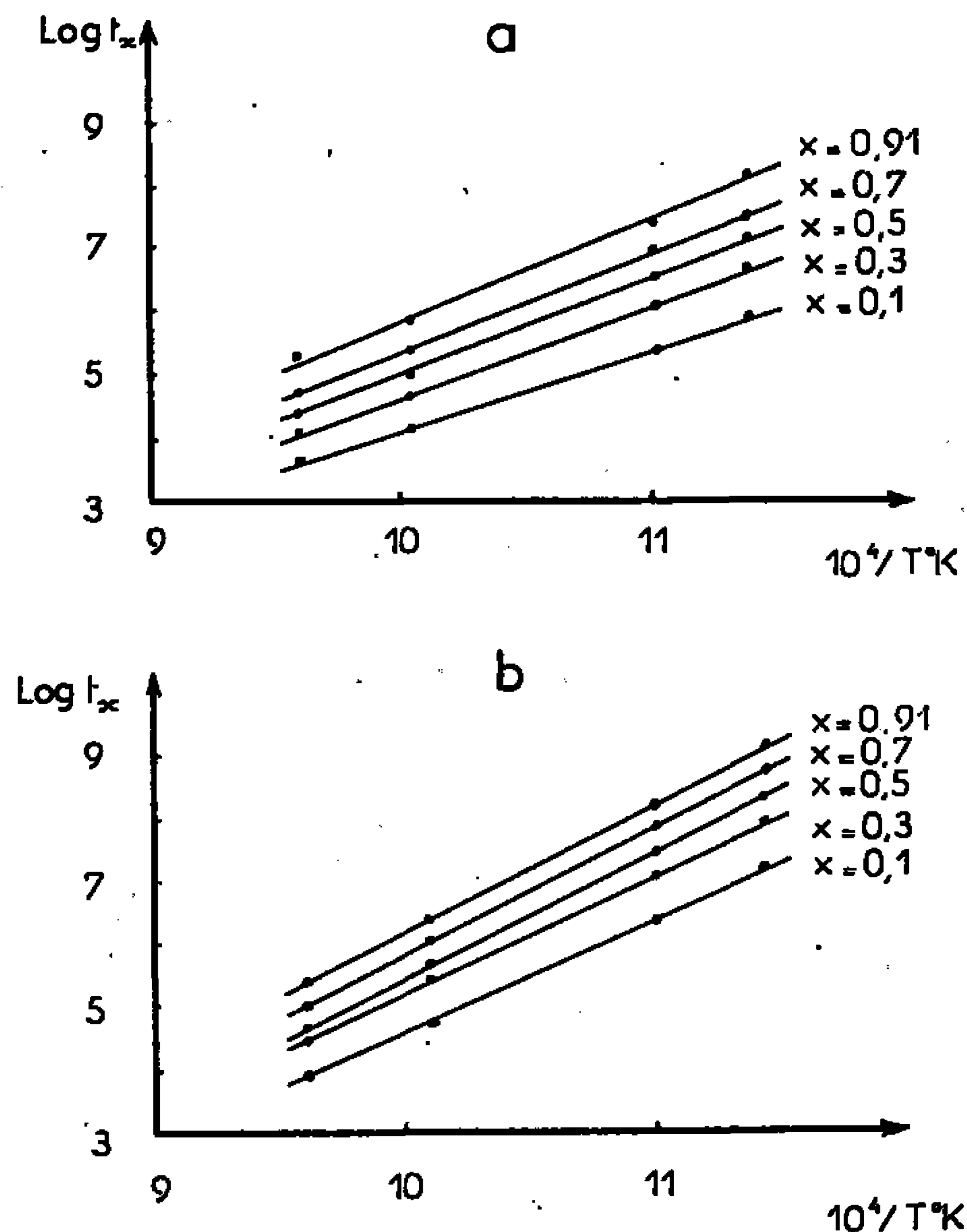


Fig. 3. — Droites représentant les variations de Log tx en fonction de $\frac{1}{T}$:

(*a*) pour l'alliage trempé puis maintenu 24 h à 420°C;
(*b*) pour l'alliage brut de trempe.

tx est le temps nécessaire pour atteindre le degré d'avancement x.

moyen de germes créés dans l'unité de volume, est pratiquement constant dans le cas que nous considérons ici où presque tous les germes sont précréés (1). Si tx est le temps nécessaire pour que le degré d'avancement x soit atteint, on peut écrire [(4), (5), (6)] :

$$\text{Log}\, tx = \frac{Q}{RT} + \text{Log}\, A,$$

A est le facteur de fréquence de la transformation (4).

La figure 3 qui représente les droites Log$tx = f(1/T)$ pour cinq valeurs de x donne 32 000 cal/at-g $<$ Q $<$ 41 000 cal/at-g pour l'alliage brut de trempe et 29 000 cal/at-g $<$ Q $<$ 33 000 cal/at-g pour l'alliage trempé puis

maintenu 24 h à 420°C. Ces valeurs de l'énergie d'activation sont du même ordre de grandeur que celles qui correspondent à la diffusion du carbone dans la silicoferrite soit, environ : 30 000 cal/at-g à 700°C ([7]).

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) A. Benabderrazik et R. Faivre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1231.
([2]) A. Benabderrazik, *Thèses*, Nancy, 1966.
([3]) P. Fau, *Thèses*, Nancy, 1966.
([4]) J. Burke, *The kinetics of phase transformation in metals*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
([5]) M. Degois et R. Faivre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3685.
([6]) C. Collot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3856.
([7]) Adda et Philibert, Presses Universitaires de France, Paris, II, 1966, p. 1176.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle et I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la gélification du système hétérogame 3-3 fonctionnel : acide tricarballylique-triméthylolpropane. Existence de fonctionnalités fictives propres et moyennes supérieures à 3.* Note (*) de MM. **Claude M. Bruneau** et **Philippe Burgaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la gélification par polycondensation du système trifonctionnel acide tricarballylique-triméthylolpropane, dans le domaine des proportions relatives compatibles avec l'apparition de la gélification, montre l'existence d'une contrainte supplémentaire de comportement par rapport au modèle théorique le plus probable. Deux sous-domaines contigus peuvent être mis en évidence, à l'intérieur desquels respectivement l'un puis l'autre des deux composants du système se comporte comme s'il possédait une fonctionnalité fictive supérieure à 3.

Dans un travail précédent, l'un de nous [(1), (2)] a proposé une nouvelle interprétation du phénomène de gélification et montré que le processus de polymérisation (polycondensation) des composés macromoléculaires multifonctionnels pouvait être décrit à l'aide de la théorie des graphes stochastiques, théorie dans laquelle le modèle considéré est le plus probable, c'est-à-dire suppose l'équiprobabilité de réalisation des liaisons chimiques, à la fois dans le temps et dans l'espace.

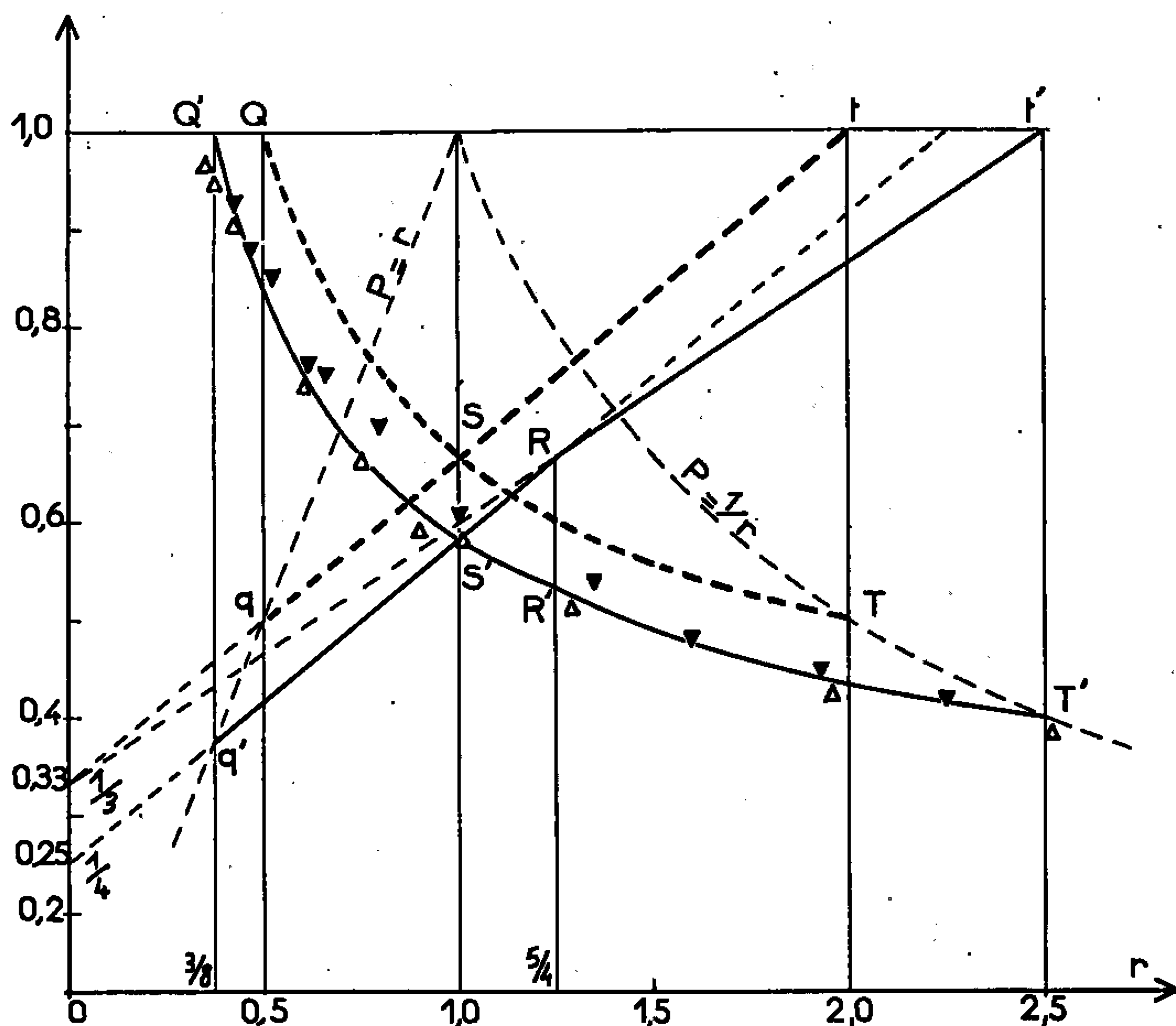
Dans ces conditions et pour un système *hétérogame* (système dont les sites réactifs portés par les monomères appartiennent à deux espèces distinctes complémentaires A et B, en nombre N_A et N_B, dans le rapport r), le point de gélification peut être calculé par avance dans le domaine de variation de r, à l'intérieur duquel la gélification est possible.

De tous les systèmes hétérogames, les plus simples d'entre eux, constitués uniquement d'unités f-fonctionnelles ($f \geq 3$) porteuses de sites exclusivement A et B ont été souvent invoqués du point de vue théorique [(3), (4)] mais ne semblent pas avoir été étudiés expérimentalement dans leurs domaines de gélification. Nous avons entrepris cette étude d'une façon générale et porté, en premier lieu, notre attention sur le système 3-3 ($f_A = 3$, $f_B = 3$), constitué d'acide tricarballylique et de triméthylolpropane dont la fonctionnalité (nodale) moyenne $\overline{F} = 3$ est théoriquement indépendante de r.

Les deux composants du système, purifiés par recristallisation, ont été polycondensés sous courant d'azote. Les points de gélification ont été déterminés selon le critère habituel (1) et mesurés par dosage conductimétrique des fonctions acide libres. La valeur de r à la gélification est la valeur r du mélange initial compte tenu du départ éventuel d'une partie des constituants par distillation. Après récupération et dosage, la correction porte, dans les conditions de l'expérience (température : 213°C, temps de gélification : 5 à 10 mn), sur environ 10 % en poids

de triméthylpropane (F 59°C) à l'extrémité du domaine de gélification où celui-ci se trouve en excès. La correction en acide tricarballylique (F 162°C) est négligeable dans tout le domaine.

Les résultats expérimentaux conduisent au tracé de la *courbe de transition critique* sous deux représentations possibles selon que les points de gélification sont exprimés en taux de réaction des groupements fonctionnels acide p_A (courbe Q'S'T') ou alcool $p_B = rp_A$ (courbe q'S't') en fonction de r.



Courbes de transitions critiques comparées du système hétérogame 3-3 fonctionnel et du système réel correspondant : acide tricarballylique-triméthylolpropane. (Δ : échantillons entièrement solubles ; ▼ : échantillons comportant le minimum de phase insoluble.)

A titre de comparaison nous avons également représenté sous ses deux formes, la courbe de transition critique relative au système 3-3 théorique le plus probable (courbes QST et qSt) dont les équations correspondantes ([1]) à l'intérieur du domaine :

$$\frac{1}{\overline{F}-1} \leqq r \leqq \overline{F}-1$$

sont

$$p_A = \frac{r+1}{r\overline{F}} \qquad \text{et} \qquad p_B = \frac{r+1}{\overline{F}},$$

avec

$$\overline{F} = \frac{\sum f m_f}{\sum m_f} = \frac{f_A m_A + f_B m_B}{m_A + m_B} = \frac{f_A f_B (r+1)}{f_A + r f_B}$$

ou

$$p_A = \frac{1}{rf_B} + \frac{1}{f_A} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{f_A} + \frac{1}{f_B},$$

c'est-à-dire

$$p_A = \frac{1}{3r} + \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{3}$$

puisque $f_A = f_B = \overline{F} = 3$.

D'une façon générale, on constate que la gélification du système réel est atteinte pour un taux de réaction plus faible que ne le prévoit la théorie ([1]), mais plus grand que ne le prévoit la théorie de Flory ([4]).

Le système se comporte donc comme s'il possédait une fonctionnalité moyenne (*fictive*) plus grande que sa fonctionnalité moyenne nominale (réelle).

Des résultats expérimentaux, il est possible de déduire les caractéristiques de cette fonctionnalité moyenne *fictive* ainsi que celles de ses deux composantes.

En effet, malgré l'imprécision relative portant sur la détermination des points de gélification (de l'ordre de ± 1 % dans les meilleurs cas), la convergence des résultats obtenus permet de déceler sur $p_B(r)$, non pas une, mais deux lois de variations linéaires, de part et d'autre de $r = r_0 = 1{,}25$, abscisse du point R de rupture de pente, ou du point anguleux R' sur $p_A(r)$. Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$r \leq r_0, \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{3b}, \quad \text{avec} \quad b = \frac{4}{3};$$

$$r \geq r_0, \quad p_B = \frac{r}{3a} + \frac{1}{3}, \quad \text{avec} \quad a = \frac{5}{4}.$$

Ainsi, dans tout le domaine $r \geq r_0$ où l'acide tricarballylique est en excès, celui-ci se comporte comme s'il présentait une fonctionnalité *fictive* $f'_A = af_A = 3{,}75$, alors que le triméthylolpropane conserve sa fonctionnalité réelle $f_B = 3$, tandis que dans tout le domaine $r \leq r_0$ où le triméthylolpropane est en excès (en quantité égale ou légèrement par défaut : $1 \leq r \leq 1{,}25$), celui-ci se comporte comme s'il présentait une fonctionnalité fictive $f'_B = bf_B = 4$, alors que l'acide tricarballylique conserve sa fonctionnalité réelle $f_A = 3$. Il en résulte une fonctionnalité moyenne *fictive* supérieure à 3, qui, dès lors, varie en fonction de r, du fait de l'inégalité des fonctionnalités propres *fictives* ou réelles de chacun des composants.

Si, dans les conditions de l'expérience et en première approximation, on admet qu'il ne se produit pas de réactions secondaires du type éthérification ([5]) ou anhydridisation respectivement et exclusivement de part et d'autre de la valeur r_0 à l'intérieur du domaine de gélification, il semble que, dans le cadre de la théorie, il faille attribuer l'existence d'une fonctionnalité *fictive* plus élevée de l'un ou l'autre des composants, dans le domaine correspondant de r, à un mécanisme particulier du processus réel

de polycondensation, mettant en cause une répartition équiprobable des liaisons chimiques, non plus entre *toutes* les unités trifonctionnelles du sous-ensemble statistique gélifiable ([1]), mais entre les unités trifonctionnelles d'un certain sous-ensemble composé préférentiellement et respectivement d'une proportion moindre ($1/a$) d'acide tricarballylique ou ($1/b$) de triméthylolpropane. Des études ultérieures portant sur d'autres systèmes réels devraient permettre d'interpréter plus précisément l'existence de cette contrainte supplémentaire de comportement qui grève le système réel par rapport au système théorique le plus probable.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) C. M. Bruneau, *Thèse*, Paris, 1965 (*Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 271).
([2]) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1168.
([3]) W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 44.
([4]) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Uhiversity Press, Ithaca, New York, 1953, p. 351.
([5]) R. Brown, H. Ashjian et W. Levine, *Officiai DIGEST*, 33, n° 435, 1961, p. 539.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Acides polyacryliques stéréoréguliers. Photopolymérisation en solution de l'acide acrylique.* Note (*) de M. **Pierre Monjol**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation photochimique à basse température de l'acide acrylique conduit à des polymères cristallins et syndiotactiques.

La tacticité des polymères de l'acide acrylique décrits dans la littérature n'est en général pas déterminée. Seuls Kargin [1] et Miller [2] ont préparé des polymères isotactiques par hydrolyse des polyacrylates d'isopropyle et de tertiobutyle. Plus récemment Chapiro et Sommerlatte [3] ont examiné la tacticité des polymères obtenus radiochimiquement en phase cristallisée.

Il est maintenant bien établi [[4], [5], [6]] qu'une polymérisation radicalaire effectuée à basse température conduit habituellement à un polymère à prédominance syndiotactique et que ceci est aisément réalisé grâce à un amorçage photochimique ou radiochimique.

O'Neill [7] ayant obtenu de l'acide polyméthacrylique syndiotactique en irradiant à —78°C avec des rayons issus d'une source de cobalt 60 des solutions de 33 % d'acide méthacrylique dans le méthanol, Sommerlatte [3] a bien voulu se charger de réaliser des expériences analogues avec l'acide acrylique.

Nous avons pensé que la polymérisation photochimique devait nous conduire à des résultats analogues.

L'irradiation des solutions de 33 % d'acide acrylique dans l'éthanol a été effectuée avec une lampe « Philips SP-500 » à la température de —78°C.

Le monomère préalablement distillé, dont tout l'inhibiteur avait été ainsi éliminé, est dissous dans deux volumes d'éthanol sec. Le tube à essais est soigneusement entouré de papier noir pour éviter tout risque de polymérisation spontanée à la lumière. La solution est traitée par un courant d'azote pendant 2 h. On ajoute ensuite le photosensibilisateur (13 mg pour 1 g de monomère). La benzoïne, souvent employée dans des expériences antérieures sur les esters acryliques, a été choisie à cet effet. Le barbotage terminé, on immerge l'appareil dans un vase « Dewar », non argenté, contenant un mélange alcool-carboglace (—78°C). La polymérisation est effectuée sous atmosphère d'azote. La source de rayonnement ultraviolet est placée à 10 cm du vase « Dewar ». Dans ces conditions 5 mn d'irradiation conduisent déjà à des taux de conversion élevés (50 % environ). La viscosité du mélange réactionnel a été alors abaissée en ajoutant la quantité d'eau nécessaire. La benzoïne est éliminée par filtration. Après addition d'acide chlorhydrique concentré, le polymère précipite lentement à 0°C environ (durée : 24 h). L'acide polyacrylique ainsi obtenu est séché à 60°C sous vide en présence de soude pour éliminer l'acide chlorhydrique occlus, redissous dans l'eau et liophylisé.

Comme nous disposions par ailleurs d'échantillons d'acide polyacrylique obtenus de diverses manières (*voir* tableau I) nous avons entrepris l'étude comparée de ces polymères afin de confirmer la tacticité prévue et de déceler les différences de propriétés chimiques correspondantes.

TABLEAU I.

Monomère.	Mode de polymérisation.	Transformation chimique intermédiaire.	Taeticité prévue.	Type du polymère.
Acrylate d'isopropyle.	Ultraviolet, — 78°C	Hydrolyse	Syndio	A
	C_6H_5MgBr, toluène, — 78°C	Hydrolyse	Iso	B
Acide acrylique......	Ultraviolet, — 78°C	–	Syndio	C
	Rayons γ — 78°C	–	»	D
	Persel-solution aqueuse	–	Atactique	E

On peut conclure que l'acide polyacrylique issu d'une polymérisation photochimique est bien syndiotactique. Dans une note ultérieure nous rapporterons les études de résonance magnétique nucléaire et de spectroscopie infrarouge nous amenant à cette conclusion.

Ce polymère peut être cristallisé de sa solution aqueuse par précipitation lente à l'acide chlorhydrique concentré, suivant la méthode indiquée par Kargin ([1]). Les clichés de diffraction de rayons X sont ceux d'une substance cristalline, analogues par ailleurs à ceux des polymères de type A et D mais distincts de celui d'un polymère de type B. Les résultats de l'analyse radiocristallographique comparée des acides polyacryliques stéréoréguliers seront donnés en détail par la suite.

Comme il est possible de penser qu'une macromolécule en solution a la même conformation tactique moyenne qu'à l'état solide, nous avons étudié la solubilité de ce polymère. Alors qu'un polymère atactique (type E) est soluble dans le dioxanne, tous les polymères syndiotactiques types A, C et D) ne sont solubles que dans des mélanges dioxanne-eau. La même remarque avait été faite par Miller ([2]) pour un polymère isotactique (type B).

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, S. Y. MIRLINA et A. V. VLASOV, *Vysokomol. Soed.*, 3, n° 1, 1961, p. 134.

([2]) M. L. MILLER, K. O'DONNELL et J. SKOGMAN, *J. Colloïd. Sc.*, 17, 1962, p. 649.

([3]) T. SOMMERLATTE et A. CHAPIRO, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1825.

([4]) T. G. FOX, B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL et J. D. STROUPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1768.

([5]) R. G. J. MILLER, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES et D. G. M. WOOD, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 1323.

([6]) B. D. COLEMAN, *J. Polym. Sc.*, 31, 1958, p. 155.

([7]) E. M. LOEBL et J. J. O' NEILL, *J. Polym. Sci.*, (B), 1, 1963, p. 27.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

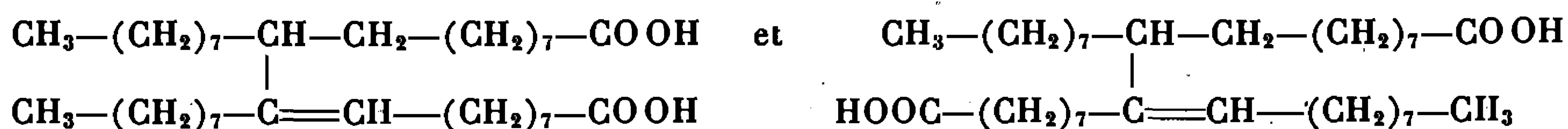
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et les propriétés d'un polyamide issu de la polycondensation d'acide oléique dimérisé et de la diméthyl*-N, N' *hexaméthylène-diamine.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Mohammad Ali Ghodssi**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation entre la diméthyl-N, N' hexaméthylène-diamine et l'acide oléique dimère insaturé nous a permis d'obtenir un polyamide linéaire, très élastique ayant un aspect caoutchouteux et une masse moléculaire de 8 000.

La polycondensation des acides gras dimères avec les diamines a déjà été réalisée par différents auteurs [(1), (2)]. Il s'agit dans tous les cas de corps dérivés de l'acide dilinoléique et dilinolénique, des mélanges de ces acides ou parfois mélange de l'un des deux acides précédents avec l'acide oléique, ce qui donne toujours des réactions secondaires dues aux impuretés de ces acides, surtout par suite de la présence de trimères conduisant à un réseau macromoléculaire tridimensionnel amenant des difficultés de solubilisation des polycondensats obtenus. De plus, leur insaturation assez importante les rend très sensibles à l'oxydation.

Dans une Note précédente (3), nous avons mentionné la préparation d'un polyester à partir de l'acide sébacique et de l'alcool oléique dimère à structure saturée. Dans l'exposé suivant, il s'agit de la préparation et des propriétés d'un polyamide préparé à partir de la diméthyl-N, N' hexaméthylène-diamine et de l'acide oléique dimère pur obtenu (4) lors de la polymérisation catalytique de l'acide oléique pur.

La séparation de l'acide dimère a été effectuée par distillation moléculaire à 235°C sous un vide de 5.10^{-4} mm de mercure (5). D'après les analyses, sa structure est insaturée (une double liaison dans la molécule). Cette espèce peut se présenter au moins sous deux formes, dont les divers isomères donnent un mélange assez hétérogène :



$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH-CH_2-(CH_2)_7-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3-(CH_2)_7-C{=}CH-(CH_2)_7-COOH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH-CH_2-(CH_2)_7-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ HOOC-(CH_2)_7-C{=}CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$$

La réaction de polycondensation avec la diméthyl-N, N' hexaméthylène-diamine a été effectuée avec un excès de 15 % de diamine par rapport à la quantité stœchiométrique de diacide, sous atmosphère d'azote et à 160°C pendant 4 h.

Elle a été poursuivie sous un vide de 1 mm de mercure et à 230°C pendant 18 h.

La masse obtenue est traitée par le benzène, lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de diamine. Le polycondensat est alors précipité dans le méthanol. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'un produit exempt de monomère.

Le polyamide ainsi obtenu, débarrassé de toute trace de solvant, se présente sous forme d'une masse brune douée d'élasticité temporaire, collante, soluble dans le benzène, le chloroforme, le *p*-crésol, l'acide formique et insoluble dans l'acétone et les alcools.

En solution, ce produit présente une fluorescence verte à la lumière visible et bleue en lumière ultraviolette.

La spectrographie dans l'infrarouge montre la disparition quasi totale des bandes correspondant aux groupes carboxyles et amines, et l'apparition de celles des amides tertiaires.

On ne peut absolument pas lui attribuer un point de fusion net, il commence à se ramollir vers 100°C en perdant progressivement son élasticité qui réapparaît à la température ambiante.

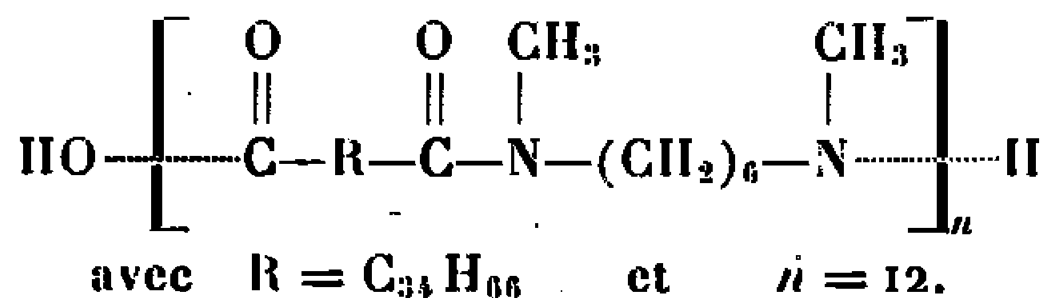
Ces propriétés physiques observées n'ont rien de surprenant :

Comme nous l'avons déjà signalé, par suite de mélange des isomères dans le diacide de départ, il existe une grande hétérogénéité structurale sur toutes les molécules empêchant l'existence d'un point de fusion net.

L'existence des longues chaînes provoque un manque de dureté du polycondensat. La masse moléculaire déterminée par distillation isopiestique est de 8 200.

		Calculé.	Trouvé.
Analyse élémentaire.	C %	78,57	78,83
	H %	12,50	11,97
	N %	4,16	3,94

On peut attribuer à ce polyamide une structure moyenne suivante :



avec $R = C_{34}H_{66}$ et $n = 12$.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) G. Champetier et P. Fournier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 881.

(2) General Mills Inc., Brevets français n° 1.394.754, 1965 et U. S. 3.037.871, 1962; 3.002.941, 1961; 987.346 et 999.732, 1965; 1.024.535, 1966.

(3) J. Petit et M. A. Ghodssi, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 971; M. A. Ghodssi, *Double liaison*, n° 129, 1966, p. 632.

(4) M. A. Ghodssi, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 269; *Oléagineux*, n° 4, 1967, p. 249.

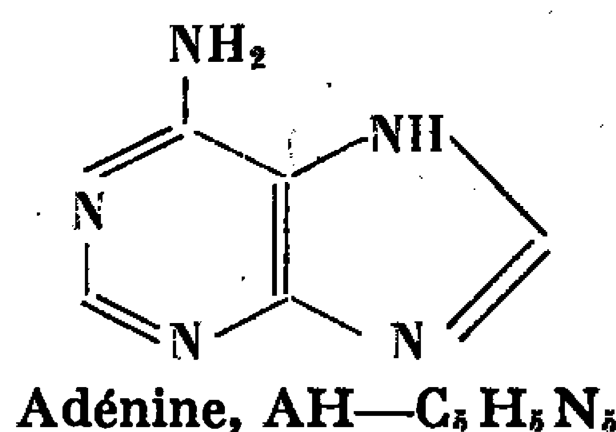
(5) M. A. Ghodssi, *Double liaison*, n° 142, 1967, p. 691.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

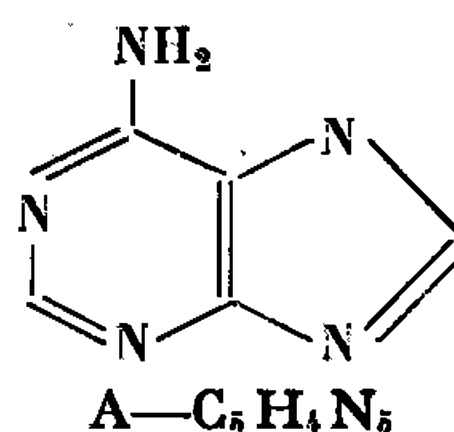
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Complexes de cobalt et d'adénine* (1). Note (*) de Mme **Denise Colaïtis** et Mlle **Jeanne Brigando** (2), présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude se rapporte à quelques complexes binucléaires de cobalt et d'adénine, isolés en faisant varier le pH du milieu. Composition adénine/cobalt égale 1.

Dans une Note précédente (3), nous avons résumé les premiers résultats obtenus sur des complexes mononucléaires d'adénine et de cobalt : le dihydroxo-adénine-cobalt-II, Co-II$(OH)_2$(AH) (I), et son produit d'oxydation, Co-III$(OH)_2$(A)$(H_2O)_2$ (II). En nous référant aux données mentionnées (3), nous nous arrêtons pour ce dernier composé au schéma (II) qui respecte l'hexacoordinence du cobalt-III.



Adénine, AH—$C_5H_5N_5$



A—$C_5H_4N_5$

Dans cette étude, l'oxydation du produit de départ (I) s'effectue de même en présence d'une base forte (KOH) mais avec une proportion de réactifs OH/Co = 2 au lieu de OH/Co = 1, utilisée lors de la préparation de (II). Le solide (III) brun qui précipite par addition d'un mélange alcool-éther en excès, renferme du potassium. Nous effectuons plusieurs lavage au mélange alcool-éther, suivis de redissolution dans l'eau et reprécipitation, afin d'éliminer l'excès d'alcali. Résultats analytiques K/Co = 1/2, Co/A = 1 ; formule chimique :

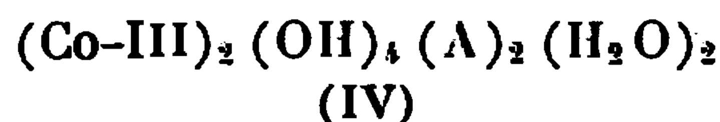


$$(\text{Co-III})_2\,(OH)_5\,(A)_2\,(H_2O)\,(K).$$
(III)

(III) est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le titrage conductimétrique par HCl 0,1 N d'une solution 10^{-3} M/l caractérise trois basicités faibles pour deux cobalts, ce qui laisse supposer la dissimulation de deux groupes hydroxyles sous la forme de ponts [schéma (III)].

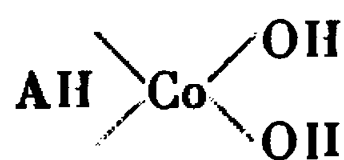
Par acidification de solutions de (II) et (III) (10^{-3} M/l), on note dans les deux cas, une précipitation pour la zone de pH comprise entre 7,4 et 5,4. Dans le cas de (III), la précipitation est totale pour H/2 Co = 1, et correspond au premier point de discontinuité de la courbe de conductivité, tandis que pour (II), elle se produit pour des quantités moindres.

Les précipités lavés à l'eau, à l'alcool puis à l'éther, de même composition chimique, correspondent à la formule



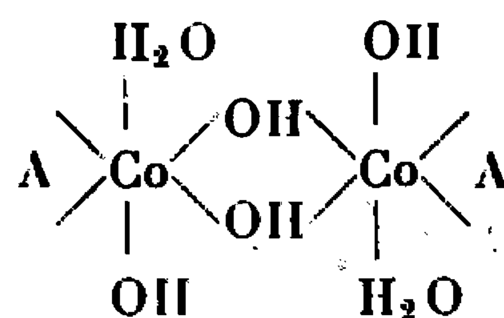
$$(\text{Co-III})_2 (\text{OH})_4 (\text{A})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \quad \text{(IV)}$$

De couleur brun clair, ils ne renferment ni chlore, ni potassium, se dissolvent progressivement par addition d'acide, solutions limpides pour 1 équiv H/2 Co (10^{-3} M/l). Les courbes de conductibilité des suspensions 10^{-3} M/l indiquent dans les deux cas, deux fonctions basiques faibles pour deux cobalts, [schéma (IV)].



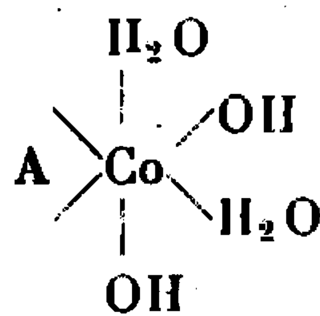
(I)

Dihydroxo-adénine-cobalt-II.



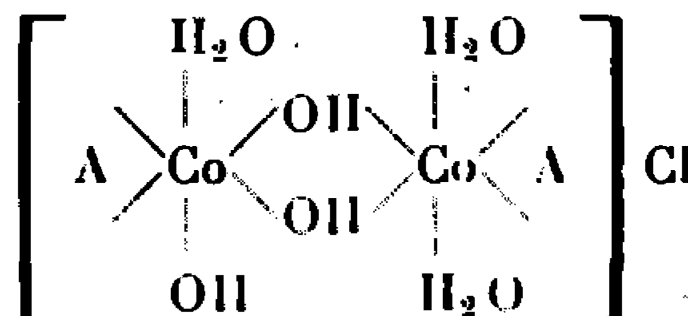
(IV)

Di-μ-hydroxo-dihydroxo-bis-adéninato-diaquo-dicobalt-III.



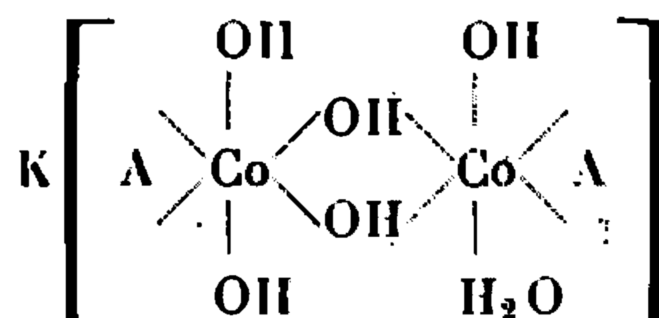
(II)

Dihydroxo-adéninato-diaquo-cobalt-III.



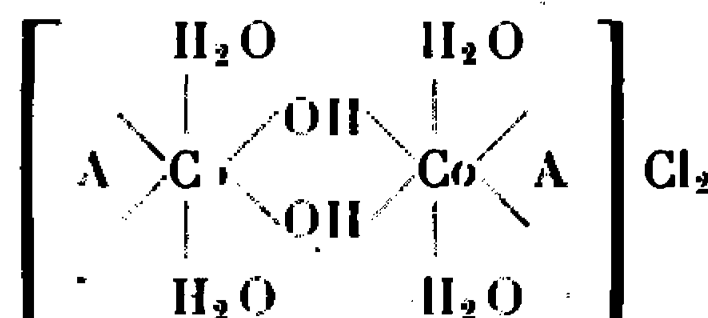
(V)

Chlorure du Di-μ-hydroxo-hydroxo-bis-adéninato-triaquo-dicobalt-III.



(III)

Di-μ-hydroxo-trihydroxo-bis-adéninato-aquo-dicobaltate-III de potassium.



(VI)

Dichlorure du Di-μ-hydroxo-bis-adéninato-tétraquo-dicobalt-III.

La formation de (IV), qui correspond à la neutralisation de la première fonction basique de (III), pourrait s'expliquer à partir de (II) par une condensation facilitée par l'acidité du milieu.

(IV) en solution aqueuse concentrée (0,3 M/l) a été additionné de HCl N, addition d'acide suivie par des mesures potentiométriques et conductimétriques. Des fractions à différents pH furent isolées après précipitation des solutions par l'éthanol et lavage des produits à l'éthanol, au mélange éthanol-éther, et à l'éther. Résultats d'analyse : A/Co des diverses fractions égale 1 ; seul varie le rapport Cl/Co. A pH 1,12 voisin, dans les conditions de préparation, du premier point de discontinuité des mesures conductimétriques, rapport analytique dans le solide : Cl/Co = 0,54 (V). A pH 0,37 qui correspond à la partie tamponnée de la courbe potentiométrique,

peu après le second point de discontinuité : Cl/Co = 1,05 (VI). Mêmes pourcentages en chlore par microdosage après destruction de la matière organique et par dosage potentiométrique direct en présence d'électrode d'argent : le chlore ne se trouve pas dissimulé.

(V) et (VI) sont des solides de couleur gris clair très solubles dans l'eau. D'après les dosages chimiques, formules globales :



$$(\text{Co-III})_2(\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{A})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \quad (\text{V}) \qquad \text{et} \qquad (\text{Co-III})_2(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{A})_2(\text{H}_2\text{O})_4. \quad (\text{VI})$$

D'après les courbes de titrage conductimétrique, (V) possède une fonction acide faible liée à la présence de radicaux aquo et une fonction basique faible; (VI) deux acidités dont l'une, forte, se juxtapose à celle de (V). L'acidité forte de (VI) par rapport à celle de (V) s'explique par la disparition du groupe hydroxo [schémas (V) et (VI)].

Rappelons que pour la préparation du produit initial (I), le rapport des réactifs AH/Co égale 1.

Il existe entre les complexes de l'adénine et de la mercaptopurine [([4]), ([5])], une analogie de constitution; mais tandis que les dérivés de cette dernière se décomposent en milieu acide, certains composés de l'adénine (V), (VI) ont pu être isolés à des pH <1.

Le degré d'oxydation du cobalt des complexes solubles a été contrôlé par polarographie. On observe une dissimulation du cobalt, déjà mentionnée [([3]), ([5]), ([6])], qui dans le cas des dérivés de l'adénine atteint 50 %.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) Cette Note recouvre en partie la Thèse d'État n° C. N. R. S. A. O. 1909.

([2]) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

([3]) J. Brigando et D. Colaïtis, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 610.

([4]) D. Colaïtis et J. Brigando, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1035.

([5]) J. Brigando et D. Colaïtis, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1101.

([6]) J. Brigando et D. Colaïtis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 867.

(*Chimie des Solides, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e* et *Chimie IV, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Activité du méthanol dans les solutions concentrées de méthoxydes alcalins.* Note (*) de M. **François Terrier**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures de tension de vapeur ont permis d'atteindre les valeurs de l'activité du méthanol dans les solutions concentrées de méthoxydes alcalins. Cette activité décroît fortement dans les méthoxydes de potassium et de sodium, et à un degré moindre dans le méthoxyde de lithium.

Au cours de mesures électrochimiques ([1]) dans les solutions concentrées de méthoxydes alcalins, l'influence du solvant libre s'est révélée particulièrement importante pour la compréhension des phénomènes et nous a incité à déterminer directement par des mesures de tension de vapeur l'activité du méthanol. Cette méthode fournit en effet une excellente précision, compte tenu de la tension de vapeur relativement élevée du méthanol et des abaissements importants constatés.

Tableau I.

b_{CH_3OK}.	p(mm Hg).	a_{CH_3OH}.
0,45	89,3	0,955
0,60	87,9	0,94
0,98	83,3	0,89
1,08	82,3	0,88
1,35	77,1	0,825
1,57	73,6	0,788
1,82	69,7	0,745
2,03	65,7	0,703
2,26	61,7	0,66
2,48	57,8	0,618
2,70	53,3	0,57
2,89	47,2	0,505
3,08	45,8	0,49
3,31	40,1	0,429
3,43	39,2	0,42
3,72	34,6	0,37
3,77	32,9	0,352
4,05	28,3	0,303
4,38	25,1	0,268
4,45	23,6	0,252
4,50	21,5	0,23
4,64	20	0,212
4,72	20,1	0,215
4,77	18,2	0,195
4,98	17	0,182
5,22	13,1	0,14
5,26	13,2	0,141
5,47	11,2	0,12

Tableau II.

b_{CH_3ONa}.	p(mm Hg).	a_{CH_3OH}.
0,54	89	0,952
0,75	86,9	0,93
1,13	82,3	0,88
1,36	78,1	0,835
1,72	73	0,78
2,01	67,9	0,726
2,33	61,2	0,655
2,72	54	0,577
2,86	51,2	0,547
2,98	49,5	0,53
3,24	44	0,471
3,40	42,1	0,45
3,42	41,5	0,444
3,60	38,6	0,413
3,97	32,9	0,352
4,08	31,5	0,337
4,26	29,6	0,317
4,41	28,1	0,301
4,56	26,4	0,282
4,70	24,3	0,26
4,87	23,1	0,247
4,99	21,5	0,23
5,05	21	0,225
5,17	20,3	0,217
5,33	19,1	0,204
5,52	17,9	0,191
5,63	17	0,182

L'appareil utilisé, de type classique ([2]), permet d'opérer selon les cas par mesure de la différence des tensions de vapeur entre le méthanol et la solution (milieux les plus concentrés d'activité inférieure à 0,3), soit par relevé de la tension de vapeur de chaque compartiment par rap-

TABLEAU III.

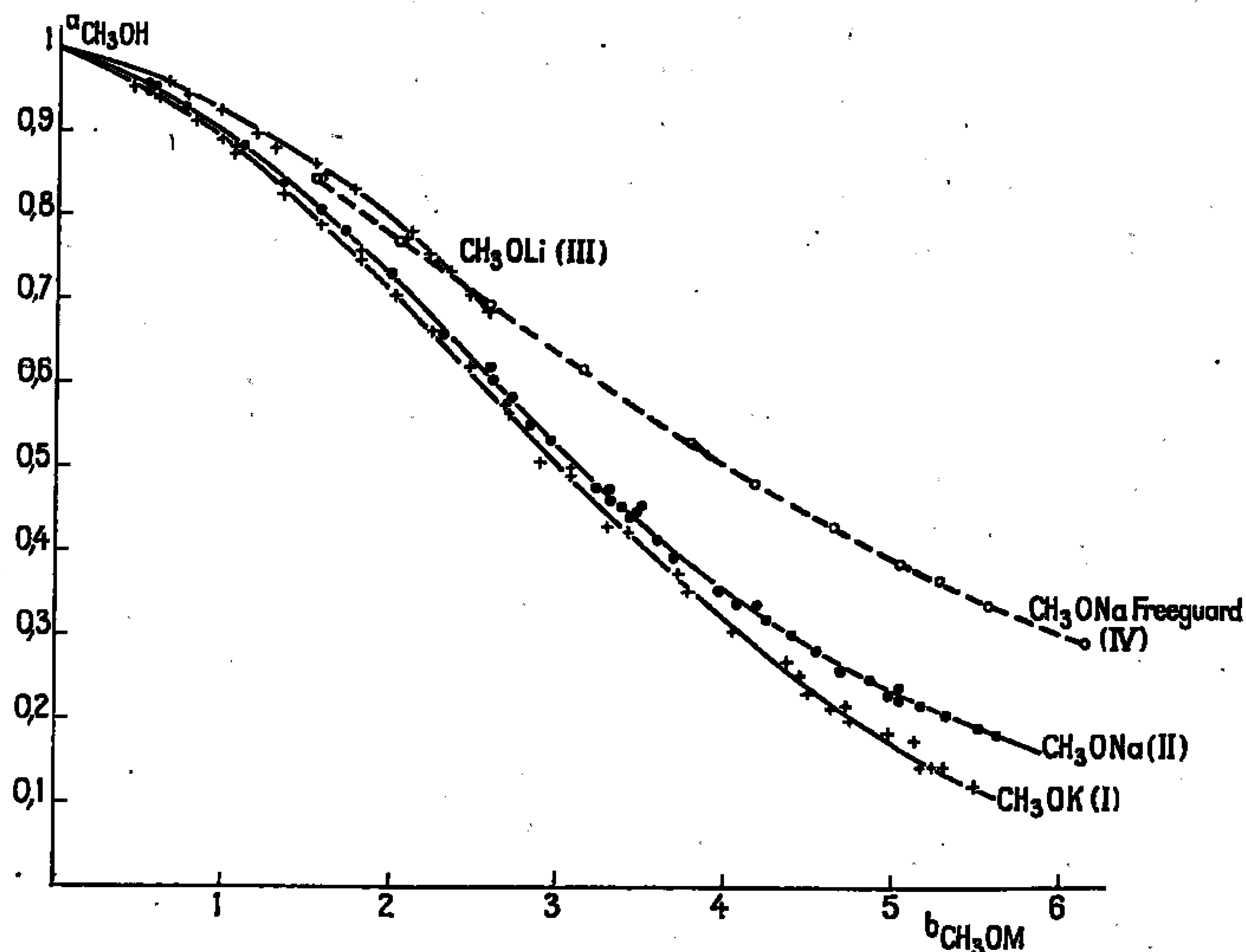
b_{CH_3OLi}.	p(mm Hg).	a_{CH_3OH}.	b_{CH_3OLi}.	p(mm Hg).	a_{CH_3OH}.
0,66......	89,8	0,96	2,10......	72,1	0,772
0,765.....	88	0,942	2,12......	72,5	0,775
0,97......	86,5	0,926	2,22......	70,1	0,75
1,18......	83,7	0,895	2,27......	69,2	0,74
1,30......	82,3	0,88	2,35......	68,3	0,73
1,54......	80,5	0,86	2,47......	65,5	0,7
1,59......	79,2	0,847	2,57......	63,8	0,683
1,77......	77,5	0,83	2,60......	64,1	0,685

port au vide (milieux d'activité supérieure à 0,8). Pour les milieux d'activité intermédiaire, on constate un excellent recoupement entre les deux procédés.

Cette méthode demande évidemment un dégazage préalable très soigneux : les solutions fraîchement préparées de méthoxyde contiennent notamment une importante quantité d'hydrogène. Ce dégazage s'effectue assez facilement sous vide et cette opération est répétée plusieurs fois. Il en résulte un important abaissement de température et le relevé des tensions de vapeur n'intervient qu'après stabilisation des compartiments à la température choisie pour les mesures. Les dosages sont de même postérieurs à ce relevé car le dégazage entraîne aussi un enrichissement notable des solutions. Dans ces conditions, nous avons toujours observé une excellente reproductibilité de nos mesures et il faut noter que nous avons alternativement utilisé des solutions de méthoxyde préparées directement ou au contraire obtenues par dilution d'une solution mère. Nous rapportons ci-dessous dans les tableaux I, II, III, quelques-uns de nos résultats obtenus à 20°C (p_0 $CH_3OH = 93{,}5$ mm) respectivement pour les solutions méthanoliques de méthoxydes de potassium, de sodium et de lithium. La figure ci-contre montre l'aspect des courbes expérimentales $a_{CH_3OH} = f(b)$.

La décroissance très rapide de l'activité confirme le rôle essentiel qu'elle joue dans le cadre de l'étude thermodynamique et cinétique de ces solutions concentrées.

A l'aide d'une technique basée sur la balance de Gregg et l'absorption du méthoxyde sur celite, Freeguard, Moodie et Smith ont mesuré l'activité du méthanol à 25°C dans les solutions très concentrées de méthoxyde de sodium ($b > 3{,}8$ M) [([3]), ([4])]. En extrapolant ces résultats aux milieux



Activité du méthanol :
(I) CH_3OK; (II) CH_3ONa; (III) CH_3OLi; (IV) CH_3ONa (Moodie).

plus dilués, ils obtiennent la courbe que nous avons portée en pointillé sur la figure. En effectuant les relevés des tensions de vapeur à 25°C, nous n'avons constaté aucune variation sensible de l'activité du méthanol et il semble donc que leur technique ne soit guère adaptée à ces mesures. En outre, nos résultats, en total désaccord avec ces auteurs, sont confirmés par le diagramme MeOH-DMSO-MeOK publié récemment par Steiner et coll. sans tableau de valeurs numériques.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 476.
(2) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Butterworths, London, 1959, p. 174.
(3) G. F. Freeguard, R. B. Moodie et D. J. G. Smith, *J. Appl. Chem.*, 15, 1965, p. 179.
(4) S. J. Gregg, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1438.
(5) E. C. Steiner, J. D. Starkey, J. M. Tralmer et R. O. Trucks, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, 12 (2), C-11 - C-17, 1967.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie* IV, *E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Diagrammes pression-température des systèmes* BaC_2O_4, *n*-H_2O-H_2O *gaz*. Note (*) de MM. NORBERT GÉRARD, JEAN-CLAUDE MUTIN et Mme GINETTE WATELLE-MARION, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par thermogravimétrie et analyse aux rayons X sous pression de vapeur d'eau contrôlée, de la dégradation thermique des oxalates de baryum hydratés permet aux auteurs de tracer les diagrammes pression-température précisant les zones de stabilité et de métastabilité des phases observées. La mise en évidence de trois mécanismes de déshydratation de l'oxalate de baryum dihydraté montre l'influence de la tension de vapeur d'eau sur le déroulement d'une thermolyse.

Selon le mode de préparation, on peut obtenir l'oxalate de baryum hémihydraté, le monohydrate et les polyhydrates BaC_2O_4, $2H_2O$ et BaC_2O_4, 3,5 H_2O. A l'exception du dernier, instable dans les conditions ambiantes, on a pu suivre le déroulement de la thermolyse de ces sels en montée de température et sous pression de vapeur d'eau contrôlée, par thermogravimétrie et analyse aux rayons X couplées à l'analyse thermique différentielle [1]. Cette étude permit de définir les zones de stabilité et de métastabilité des diverses phases résultant de la dégradation thermique des substances initiales.

OXALATE DE BARYUM HÉMIHYDRATÉ. — Nous avons utilisé l'oxalate de baryum hémihydraté « Prolabo » de qualité « RP » et d'une granulométrie comprise entre 5 et 10 μ. La vitesse de montée de température utilisée est de 10°C/h. Les températures de débuts de déshydratation tirées des isobares effectuées sous diverses pressions de vapeur d'eau permettent de tracer la courbe (1) représentée figure 1 et dont la transformée logarithmique est la droite d'équation

$$\log_{10} P_{\text{torr}} = -\frac{4\,362}{T} + 12,09.$$

La réversibilité très imparfaite de la réaction ne permet toutefois pas de préciser si cette courbe est une courbe d'équilibre ou simplement la limite du domaine de stabilité de l'hémihydrate.

OXALATE DE BARYUM MONOHYDRATÉ. — Il fut préparé par la méthode inédite suivante : le produit de neutralisation par voie sèche d'une mole de baryte par une mole d'acide oxalique est mis en dessiccateur, broyé et lavé abondamment à l'eau distillée; l'insoluble est ensuite essoré et rebroyé jusqu'à une granulométrie de 20 μ. Les résultats de l'étude thermogravimétrique joints à ceux de la diffractométrie des rayons X en cellule chauffante et sous pression de vapeur d'eau permettent de repré-

senter sur le diagramme de la figure 1 la limite (2) de stabilité du sel monohydraté qui est l'isotherme d'abscisse 100 ± 2°C le long de laquelle s'effectue la transformation irréversible $BaC_2O_4, H_2O \rightarrow BaC_2O_4 + H_2O_g$ La comparaison des courbes (1) et (2) montre que le sel anhydre apparaît ici en dehors de sa zone de stabilité et s'y conserve. D'autre part, le fait que la température de déshydratation de ce sel ne dépende pas de la pression constitue un cas particulier dans la thermolyse des sels hydratés et semble

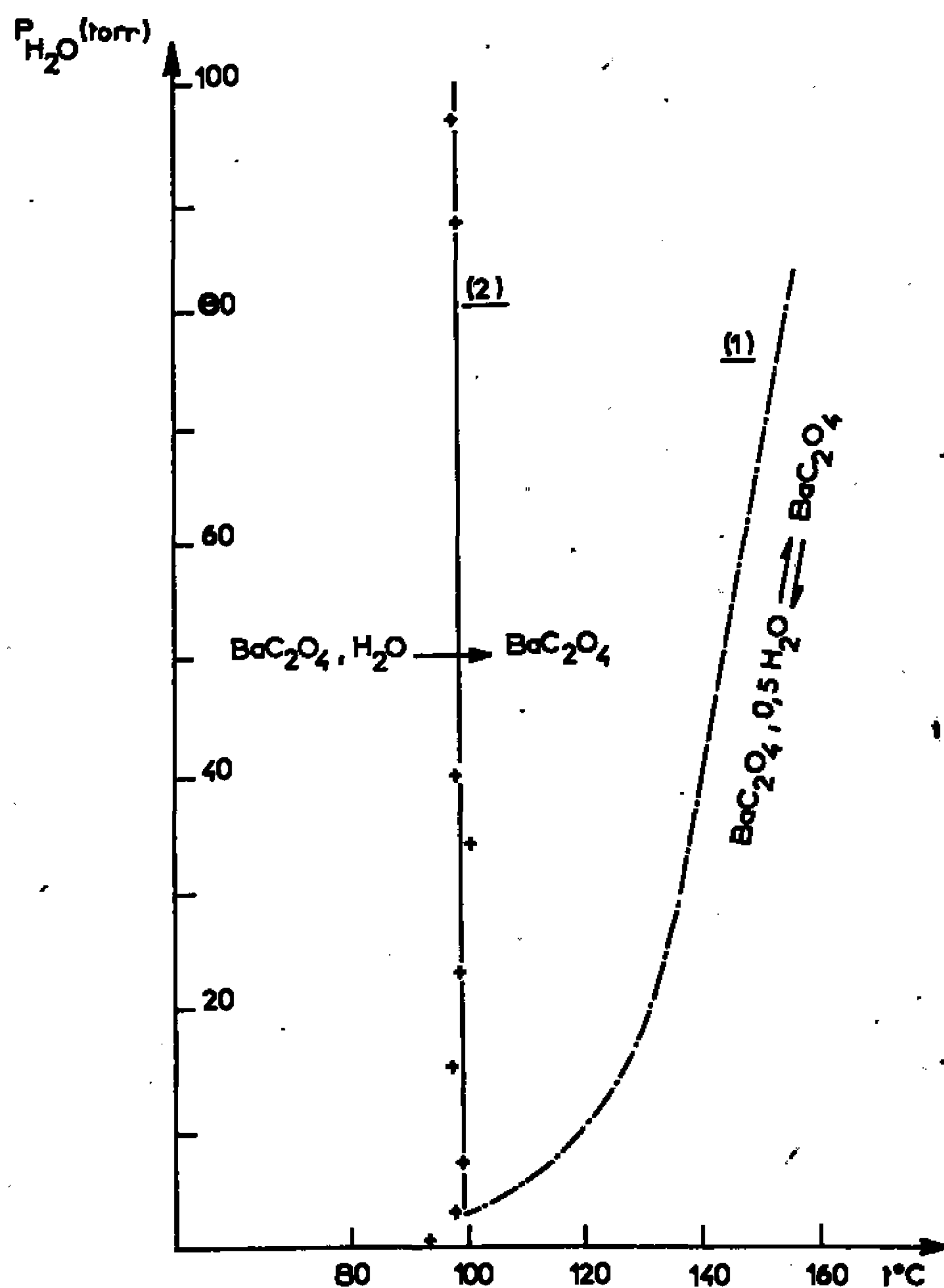


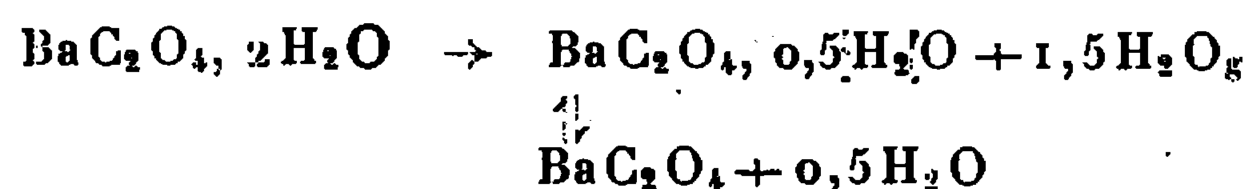
Fig. 1. — Diagramme pression-température relatif à la déshydratation :
— de l'oxalate de baryum hémihydraté (courbe 1);
— de l'oxalate de baryum monohydraté (courbe 2).

pouvoir être expliqué par le rôle inducteur d'une modification structurale intervenant à température constante et à la faveur de laquelle s'effectuerait la perte d'eau.

Oxalate de baryum dihydraté. — Il fut préparé, soit par lavage du sel mixte BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, soit par précipitation. A la différence des oxalates dihydratés de calcium et de strontium, l'oxalate de baryum dihydraté ne fixe pas d'eau de nature non stœchiométrique. Par contre, comme pour ces dihydrates, la pression de vapeur d'eau a une influence sur le déroulement de leur thermolyse; c'est ce que montre le diagramme pression-température de la figure 2.

Soumis à de basses tensions de vapeur, allant de 10^{-2} à 4 torr, l'oxalate de baryum dihydraté donne directement l'oxalate anhydre. Si la pression

de vapeur à laquelle l'échantillon est soumis varie entre 4 et 100 torr, l'oxalate perd d'abord 1,5 molécule d'eau pour donner l'hémihydrate et ce dernier sel fournit la phase anhydre selon le schéma suivant :



$$BaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow BaC_2O_4, 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O_g$$
$$\rightleftarrows \quad BaC_2O_4 + 0{,}5H_2O$$

Enfin, pour des pressions supérieures à 100 torr, on observe le passage du di-au monohydrate, puis l'apparition de la phase anhydre au cours

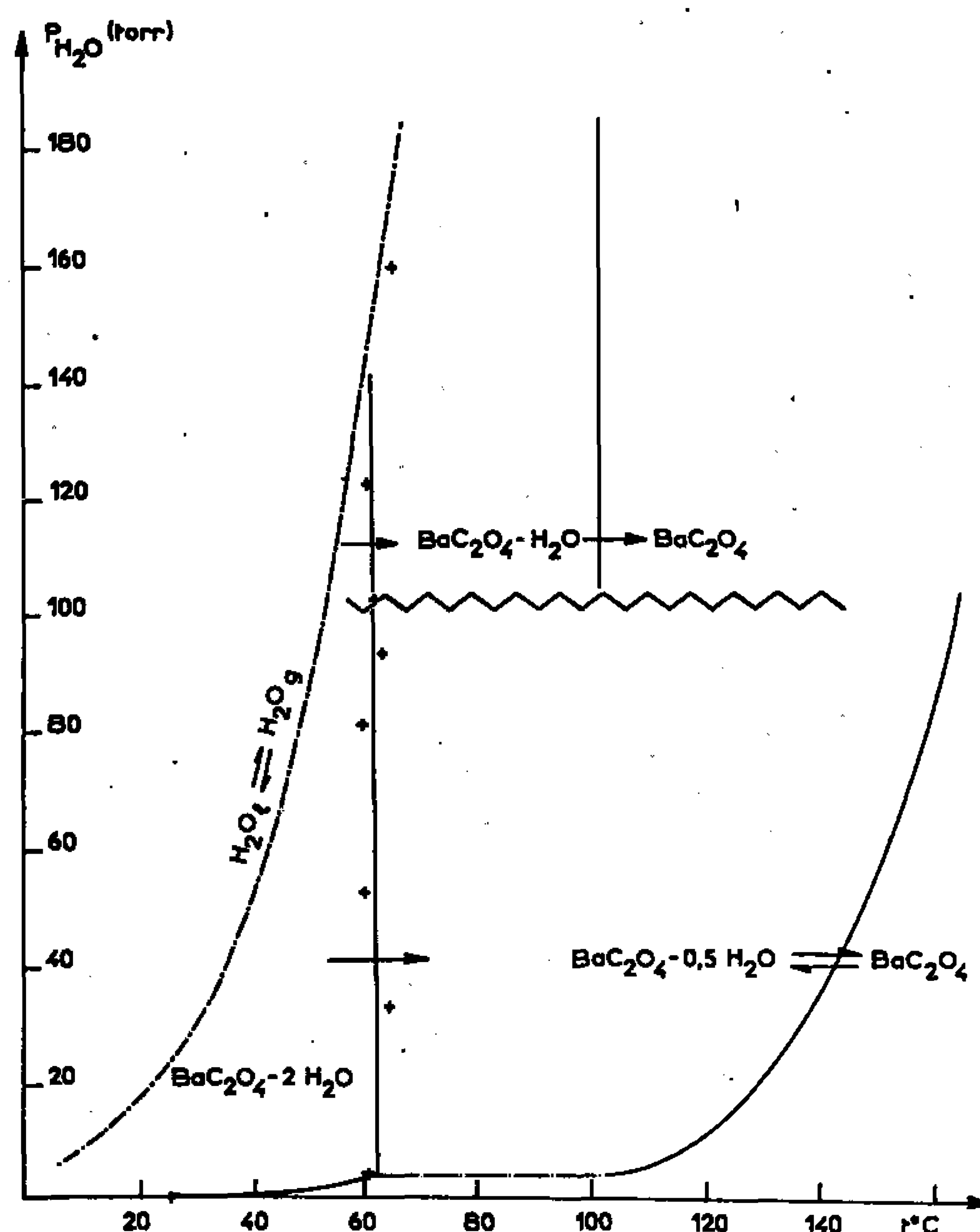
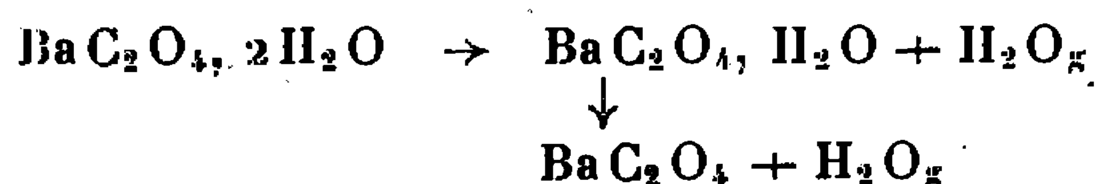


Fig. 2. — Diagramme pression-température relatif à la déshydratation de l'oxalate de baryum dihydraté.

des deux réactions irréversibles suivantes :



$$BaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow BaC_2O_4, H_2O + H_2O_g$$
$$\downarrow$$
$$BaC_2O_4 + H_2O_g$$

Les résultats obtenus au cours de la dégradation thermique de l'oxalate de baryum dihydraté montrent l'intérêt qu'il y a à effectuer la thermolyse des hydrates sous tension de vapeur d'eau et d'en poursuivre l'étude pour des valeurs élevées de cette pression.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) N. Gérard, *Thèse d'État*, Dijon, 1967.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Diffusion centrale des rayons X par des catalyseurs sur support.* Note (*) de M. CLAUDE SCHILLER, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination de la taille des cristallites de nickel par l'élargissement des réflexions (*hkl*) et par la diffusion centrale des rayons X conduit à un bon accord entre ces deux méthodes. La présence des trois phases, air-support-métal se réduit dans le cas de la diffusion centrale à un système diphasé, ce qui donne dans l'étude des catalyseurs, une grande importance à cette méthode. De ces données, on déduit les fonctions de distribution des longueurs de cordes et par là la forme des particules diffusantes.

L'étude diffractométrique d'échantillons de nickel finement divisé sur support alumino-silicaté, traités en atmosphère réductrice, à des températures différentes, est rendue difficile par la faible concentration volumétrique du métal. Par contre, les conditions optimales sont réunies pour l'exploitation de la diffusion centrale (en particulier, forte différence de densité électronique entre support et éléments diffusants).

Suivant le traitement de l'échantillon, les diagrammes obtenus sur une chambre à focalisation de type Guinier-De Wolff montrent un élargissement sensible des réflexions de Bragg du métal, alors que les réflexions du support ne sont pas affectées par ces traitements. L'utilisation d'un diffractomètre à compteur (Cu K_α) a permis d'obtenir avec précision les profils des trois premières réflexions du nickel. Les valeurs des diamètres apparents D ont été déduites de la formule de Scherrer après correction de l'élargissement instrumental pour les largeurs à mi-hauteur [1]. Ces valeurs sont données dans le tableau suivant à titre indicatif car elles ne nous ont servi qu'à classer et à préciser trois types d'échantillons sur lesquels l'étude de la diffusion centrale a pu être entreprise.

	D (Å).	$\bar{l}_p$ (Å).	$\bar{l}_a$ (Å).
Échantillon 1...........	175	150	158
» 2...........	250	196	210
» 3...........	900	620	608

La répartition des intensités diffusées a été mesurée par la méthode de la fente infinie. Soit $I(S_0)$ l'intensité mesurée en $S_0 = 2(\sin\theta/\lambda)$; les concentrations P étant faibles, les courbes ont pu être normées à l'échelle absolue par la condition

$$(1) \qquad 2\pi\int_0^\infty S_0\, I(S_0)\, dS_0 = 1 - P.$$

L'exploitation de ces données permet de construire les courbes de la figure 1 où sont portées les valeurs du produit $8\pi^2 S_0^3\, I(S_0)$ en fonction de S_0. On vérifie bien que ce produit tend, dans ces trois cas vers un

palier (loi de Porod) permettant de calculer la corde moyenne $\bar{l}_p$ des éléments diffusants, l'ordonnée de ce palier étant égale à $2/\bar{l}_p$ (deuxième colonne du tableau).

De la forme de ces courbes, on peut s'attendre à la détection d'arêtes vives [2], la valeur de $2/\bar{l}$ n'étant pas la moyenne du produit $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$. Cet effet très marqué pour l'échantillon 1 s'atténue progressivement pour les échantillons 2 et 3 où les valeurs du produit deviennent supérieures à celle du palier pour décroître ensuite.

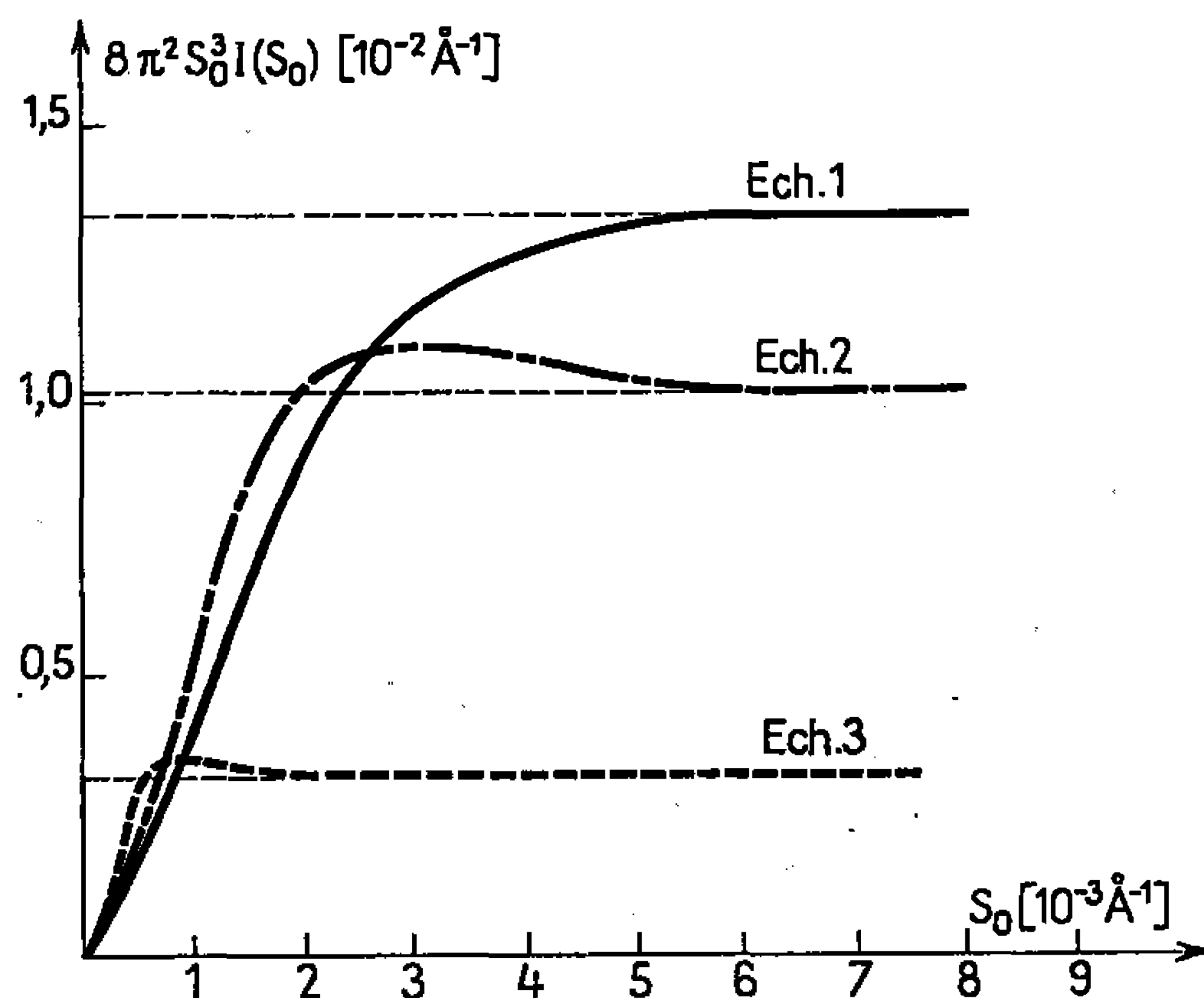


Fig. 1.

Dans les conditions de concentration en métal de ces échantillons ($P < 0{,}1$), on se trouve dans le cas de systèmes dilués en particules [3] et la transformée en fonction de Bessel de la fonction $[2/\bar{l}_p - 8\pi^2 S_0^3 I(S_0)]$ permet d'atteindre les fonctions de distribution $\varphi(l)$ des longueurs de cordes l. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 2. Ils font apparaître une différenciation identique à celle de la figure 1 et des valeurs de $\varphi(l)$ on déduit la valeur moyenne $\bar{l}_c = \int_0^\infty l\varphi(l)\, dl$. La comparaison des valeurs $\bar{l}_c$ et $\bar{l}_p$ (colonnes 2 et 3 du tableau) confirment les hypothèses de dilution; la normation à l'échelle absolue suivant la condition (1) se révélerait dans ce cas, superflue.

De plus, le classement introduit par l'élargissement des réflexions de Bragg du nickel se retrouve pour les trois échantillons, démontrant l'identité des particules de nickel responsables des deux phénomènes (les divergences observées entre les valeurs de D et $\bar{l}$ peuvent être attribuées à l'utilisation de la formule de Scherrer pour les largeurs à mi-hauteur, formule qui néglige le pied des profils des réflexions, soit les petites valeurs de D).

L'allure des fonctions $\varphi(l)$ permettrait de plus de tirer des conclusions quant à la forme des particules diffusantes. On vérifie bien la présence d'arêtes vives, la valeur à l'origine de $\varphi(l)$ par exemple pour l'échantillon 1, $\varphi(o)$ étant très différente de zéro. L'effet s'atténue pour les échantillons 2 et 3.

L'existence pour chaque échantillon d'une partie linéaire de $\varphi(l)$ (éch. 1 de 50 à 175 Å, éch. 2 de 175 à 275 Å, éch. 3 de 500 à 1200 Å) permet d'émettre une hypothèse quant à la forme des particules de nickel. En effet,

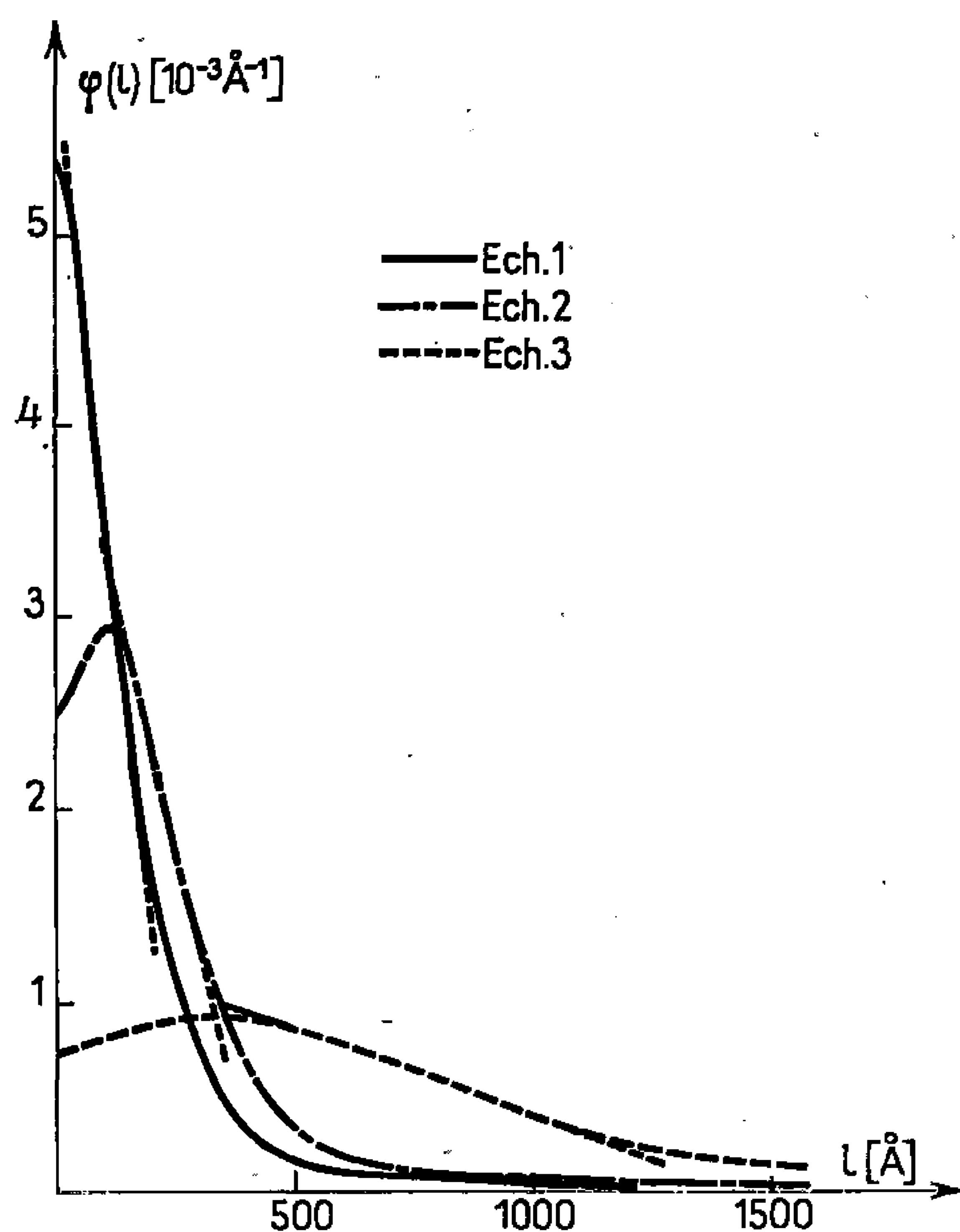


Fig. 2.

la fonction de distribution des cordes d'un cube d'arête A ([4]) comporte pour $l < A$ une partie linéaire; pour $l > A$ $\varphi(l)$ décroît et s'annule pour $l = A\sqrt{3}$. L'application de ces formules aux pentes des parties linéaires de $\varphi(l)$ conduit pour les trois échantillons à des valeurs de A beaucoup trop faibles. Dans le cas où les cubes n'ont pas une longueur d'arête A définie, mais que ces arêtes comportent une distribution $\alpha(A)$, la fonction $\varphi(l)$ ne présente de partie linéaire que pour des valeurs de l limitées. Le problème posé a été résolu en décomposant la fonction $\varphi(l)$ expérimentale en une somme de fonctions $\alpha(A)\,\varphi_A(l)$ dans le but d'atteindre la fonction de distribution des longueurs d'arêtes $\alpha(A)$ et par là $\overline{A}$. Nous avons pu effectuer ce calcul pour la courbe relative à l'échantillon 1 (*fig.* 2), les deux autres courbes étant difficilement exploitables du fait des perturbations observées pour l voisin de o. Les valeurs de $\alpha(A)$ sont portées sur la figure 3 et l'on observe bien une distribution assez étroite des lon-

gueurs d'arêtes. La valeur de $\bar{A} = 240$ Å déduite de $\sum A\alpha(A)\,dA$ nous donne $\bar{l} = 160$ Å.

On peut donc conclure que pour cet échantillon, les données de la fonction de distribution des longueurs de cordes permettent d'attribuer une forme cubique aux particules de nickel. Cette forme semble ne pas évoluer pour les deux autres échantillons, la pente et l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire restant liées à la valeur de $\bar{l}_c$.

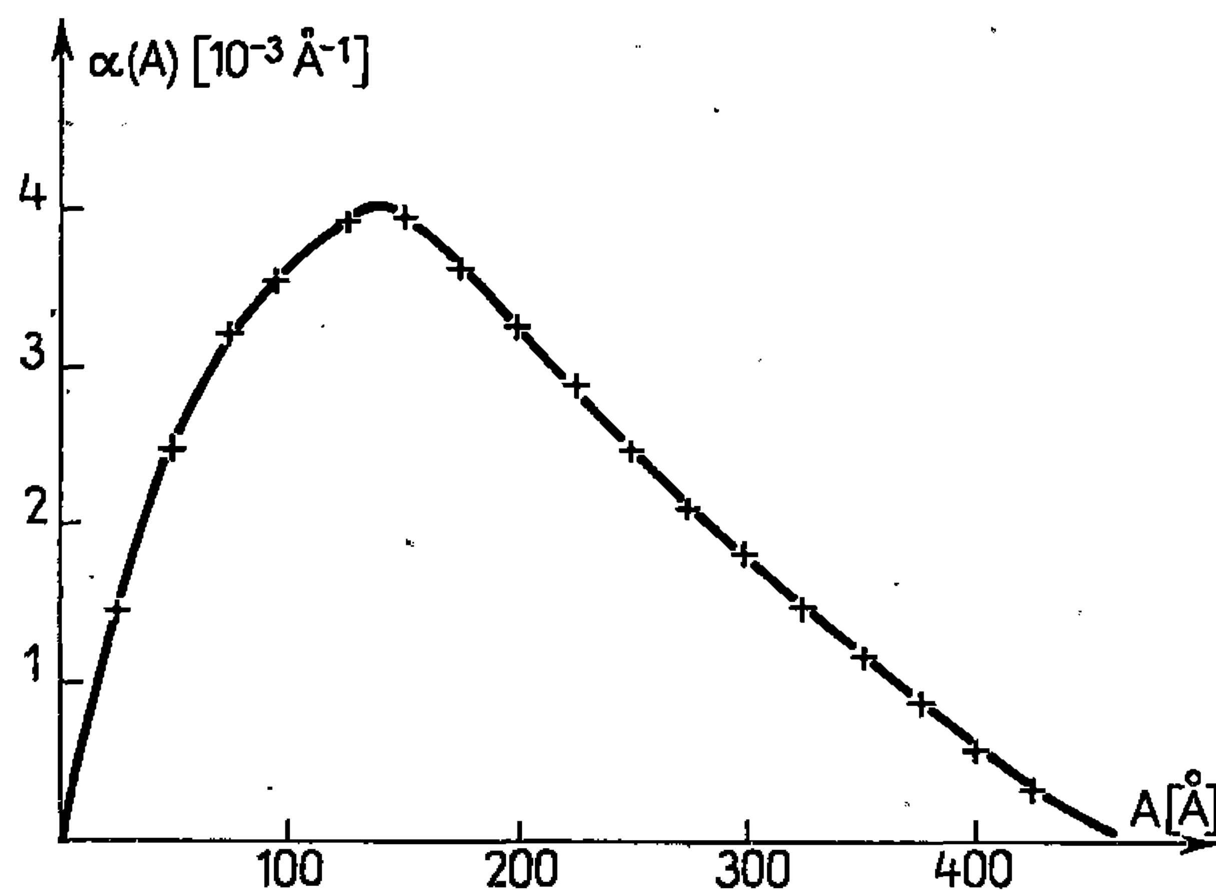


Fig. 3.

Les perturbations observées au voisinage de l'origine (*fig.* 2, éch. 2 et 3) peuvent s'interpréter soit par un effet de disparition des arêtes soit par l'existence à la limite des cristallites d'une zone de densité électronique différente et inférieure à celle du métal.

L'utilisation de la méthode de diffusion centrale des rayons X se révèle donc particulièrement intéressante dans l'étude de tels catalyseurs car elle ne fait apparaître que les caractéristiques de texture du métal actif catalytiquement.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) A. Guinier, *Théorie et technique de la Cristallographie*, 1960.
(2) D. Tchoubar Vallat et J. Mering, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3361.
(3) J. Mering et D. Tchoubar Vallat, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3096.
(4) D. Tchoubar Vallat, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1030.

(*Institut national de Recherche chimique appliquée,*
12, *quai Henri-IV, Paris,* 4e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'oxygène dans le zirconium, le molybdène, le hafnium et le tungstène, par irradiation dans les hélions* 3 *et* 4. Note (*) de MM. **Gilles Revel** et **Philippe Albert**, transmise par M. Georges Chaudron.

Pour les métaux étudiés, l'irradiation dans un faisceau d'hélions 3 a permis de doser l'oxygène et de définir une limite supérieure de la concentration en carbone. Les possibilités de dosage de l'oxygène dans le zirconium par irradiation dans les hélions 4 ont également été étudiées.

Dans une Note précédente nous avions montré qu'il était possible de doser l'oxygène présent dans l'aluminium et le zirconium par irradiation dans les hélions 3 accélérés à une énergie convenable [1]. La probabilité d'obtenir les réactions nucléaires



$$^{16}_{8}O(^{3}_{2}He, p)\,^{18}_{9}F^{*} \quad \text{et} \quad ^{16}_{8}O(^{3}_{2}He, n)\,^{18}_{10}Ne^{*} \xrightarrow{\beta+} \,^{18}_{9}F^{*}$$

est maximale pour des hélions 3 de 7,5 MeV. Dans ce nouveau travail, nous avons vérifié que pour des énergies inférieures à 11 MeV aucune autre impureté ne pouvait fausser les résultats obtenus. Nous avons également appliqué cette méthode à l'analyse du molybdène, du hafnium et du tungstène. Comme pour le zirconium, le dosage de l'oxygène peut être réalisé sans séparation chimique. Trois feuilles de mica très mince (5 à 8 μ) servant d'étalon sont placées devant une plaquette du métal à analyser. Cette plaquette est suffisamment épaisse pour absorber complètement le faisceau d'hélions 3. Seule la dernière feuille est conservée comme étalon pour éviter l'erreur due aux pertes par recul des noyaux radioactifs. Après irradiation on élimine par décapage au moins 20 μ de métal par face. La décroissance de la radioactivité est suivie par comptage des rayons γ émis en coïncidence par annihilation des β^{+}. L'énergie du faisceau des hélions 3 incidents est de 14,7 MeV. Compte tenu de l'épaisseur des micas et de la couche de métal décapé, le métal effectivement analysé est irradié à une énergie généralement inférieure à 11 MeV. Nous avons utilisé la méthode de calcul faisant appel à la notion « d'épaisseur équivalente » [2].

Les résultats d'un certain nombre de dosages sont rassemblés dans le tableau I. La forte teneur trouvée pour le zirconium élaboré par le procédé Kroll est en accord avec les résultats obtenus par bromuration réductrice (teneur évaluée à 360 ± 50.10^{-6}). Les échantillons purifiés par le procédé Van Arkel sont en général beaucoup plus purs en oxygène. Les teneurs

trouvées sont compatibles avec les résultats des mesures de résistivité électrique et de dureté qui permettent un classement par ordre de pureté relative (3). Enfin, les dosages faits à la tête et au milieu d'un barreau traité par zone fondue, montrent que cette méthode de purification provoque la migration en tête de l'oxygène qui se comporte comme une impureté inverse. Pour les conditions expérimentales choisies, la limite de détection de l'oxygène dans le zirconium est de $0{,}01 . 10^{-6}$. Cette sensibilité est satisfaisante pour nos problèmes actuels mais une limite de détection plus faible pourrait être facilement obtenue en améliorant les conditions d'irradiation et de comptage.

TABLEAU I.

Teneurs en oxygène et en carbone trouvées après 5 mn *d'irradiation dans un faisceau d'hélions* 3 *de* 14,7 MeV-2,5 μA (*).

Métal analysé.	Énergie en MeV à la surface de l'échantillon après décapage.	Dosage de l'oxygène. Épaisseur équivalente (μ).	Dosage de l'oxygène. Teneur en 10^{-6} (poids).	Teneur apparente en carbone. Épaisseur équivalente (μ).	Teneur apparente en carbone. Teneur en 10^{-6} (poids).
Zirconium :					
Kroll	9,2	67,5	320	–	–
Van Arkel. A	10,6	80,5	25	49,5	18
Van Arkel. B	10	71	19	44	20
Van Arkel. C 1	10,4	80,5	5	49,5	15
Van Arkel. C 2	10,6	83	3 à 5	–	–
Van Arkel. D	11,2	89	4,5	56	2
Zone fondue. Tête	10,9	85,3	23	53	5
Zone fondue. Milieu 1	10,6	83	4,75	–	–
Zone fondue. Milieu 2	11,2	89	4	56	3
Zone fondue. Milieu 3	10,7	81	5	–	–
Molybdène fondu sous vide	11,0	53	0,5	30	500
Hafnium Van Arkel	8	31	8,4	10	8
Tungstène fritté	10,5	37	60	22	3

(*) Ces irradiations ont été faites au Laboratoire de Recherches de la Société Philips à Geldrop (Pays-Bas).

Les courbes de décroissance de la radioactivité de nos métaux mettent en évidence une période de 20 mn environ sur le pic à 511 keV. Cette radioactivité peut être attribuée au $^{11}C^*$ produit par la réaction nucléaire :



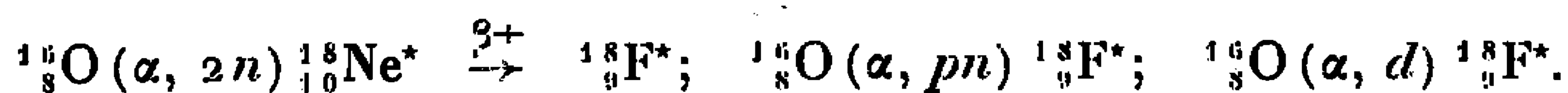
$$^{12}_{6}C(^{3}_{2}He, \alpha)\,^{11}_{6}C^*.$$

Aussi pour un certain nombre d'échantillons nous avons pu estimer la teneur apparente en carbone. Cependant, d'autres éléments légers peuvent également produire du carbone 11. Aussi, les teneurs apparentes

trouvées représentent, actuellement, les limites supérieures de la concentration en carbone de nos échantillons. Ces limites sont de l'ordre de quelques parties par million pour les échantillons les plus purs.

Au cours d'une même irradiation dans un faisceau d'hélions 3 on peut donc envisager de doser, simultanément et sans destruction de l'éprouvette, l'oxygène et le carbone. Ces deux impuretés ayant des mécanismes d'élimination étroitement liés au cours des traitements thermiques et des actions importantes sur les propriétés physiques de ces métaux, on conçoit l'intérêt que présentent de telles possibilités de dosage pour les métallurgistes. Pour le carbone, il faudra, toutefois, préciser l'interférence éventuelle de certains éléments légers, notamment du béryllium.

L'irradiation de l'oxygène par les particules α d'énergie supérieure à 20 MeV conduit également au fluor 18 :



$$^{16}_{8}\mathrm{O}(\alpha, 2n)\,^{18}_{10}\mathrm{Ne}^* \xrightarrow{\beta^+} \,^{18}_{9}\mathrm{F}^*; \quad ^{16}_{8}\mathrm{O}(\alpha, pn)\,^{18}_{9}\mathrm{F}^*; \quad ^{16}_{8}\mathrm{O}(\alpha, d)\,^{18}_{9}\mathrm{F}^*.$$

Cependant, aux énergies utilisées d'autres éléments légers peuvent donner du fluor 18 et fausser ainsi les teneurs trouvées ([4]). Aussi nous avons réservé cette technique de dosage aux zirconiums pour lesquels la teneur en oxygène était prépondérante. Par irradiation dans les hélions 4, le zirconium lui-même est activé et produit des radioisotopes de fortes radioactivités qui rendent indispensable la séparation chimique du $^{18}\mathrm{F}^*$ après irradiation. Cette séparation a été faite en distillant le fluor sous forme d'acide fluosilicique avec entraînement à la vapeur d'eau. Les techniques d'irradiation et de calcul sont les mêmes que pour les hélions 3.

TABLEAU II.

Teneurs en oxygène trouvées dans le zirconium après irradiation dans un faisceau d'hélions 4 de 56 MeV-3 μA (*).

Zirconium analysé.		Énergie en MeV à la surface de l'échantillon après décapage.	Épaisseur équivalente (μ).	Teneurs en oxygène en 10^{-6} (poids).
Kroll.	1	55,1	590	310
	2	55,1	590	340
	3	54,2	565	350
Van Arkel		54,6	570	23

(*) Ces irradiations ont été faites à l'Institut de Physique nucléaire de Lyon.

Les échantillons ont été irradiés durant 1 à 4 mn dans un faisceau d'hélium 4 de 56 MeV à 3 μA produit par un synchrocyclotron à énergie fixe. Compte tenu des nombreuses réactions incidentes possibles il serait préférable pour ces expériences de disposer d'hélions 4 d'énergie plus faible : 40 MeV par exemple.

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau II. Les teneurs trouvées pour le zirconium élaboré par le procédé Kroll sont en bon accord avec celles obtenues par les autres méthodes d'analyse.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) PH. ALBERT, Mme M. DEYRIS et G. REVEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1774.

(2) CH. ENGELMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4279.

(3) L. RENUCCI, J. P. LANGERON et P. LEHR, *Mém. scient. Rev. Met.*, 58, 1961, p. 699; L. RENUCCI et J. P. LANGERON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 673.

(4) Mme M. DEYRIS et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1675; Mme M. DEYRIS, *Thèse*, Paris, 1966.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique de l'indium-hexafluorure d'ammonium en atmosphère inerte et de l'indium-tétrafluorure d'ammonium en présence d'ammoniac.* Note (*) de M. Guy Mermant, Mme Colette Belinski et M. François Lalau-Keraly, présentée par M. Jean Lecomte.

L'indium-tétrafluorure d'ammonium est obtenu par thermolyse sous argon de l'indium-hexafluorure d'ammonium. Chauffé en présence d'ammoniac, il se décompose pour donner du nitrure d'indium, après avoir formé plusieurs phases intermédiaires : l'indium-tétrafluorure d'ammonium diammine, l'indium-tétrafluorure d'ammonium monoammine, le fluorure d'indium monoammine, le fluorure d'indium et l'amidofluorure d'indium.

Dans une Note précédente (1), le processus de décomposition du gallium-tétrafluorure d'ammonium avait été décrit. L'étude a été complétée par la thermolyse des composés homologues à base d'indium. Le phénomène a été suivi par spectrométrie infrarouge. Les spectres d'absorption ont été effectués, entre 4000 et 550 cm^{-1}, sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 421 », en utilisant la méthode des pastilles au bromure de potassium ou en mettant les produits en suspension dans l'hexachlorobutadiène.

1. Décomposition de l'indium-hexafluorure d'ammonium en atmosphère inerte. — En atmosphère d'argon, la thermolyse de l'indium-hexafluorure d'ammonium, $(NH_4)_3InF_6$, débute à 120°C. A 170°C on obtient l'indium-tétrafluorure d'ammonium, NH_4InF_4.

Le spectre infrarouge de NH_4InF_4, (spectre n° 1), présente bien les bandes de vibration d'un sel d'ammonium : vibrations de valence ν(NH) à des fréquences relativement basses (3310, 3200 et 3080 cm^{-1}) et surtout vibration de déformation δ_s à 1420 cm^{-1}, caractéristique de l'ion ammonium.

L'analyse radiocristallographique montre qu'il ne se forme pas de phases intermédiaires entre $(NH_4)_3InF_6$ et NH_4InF_4.

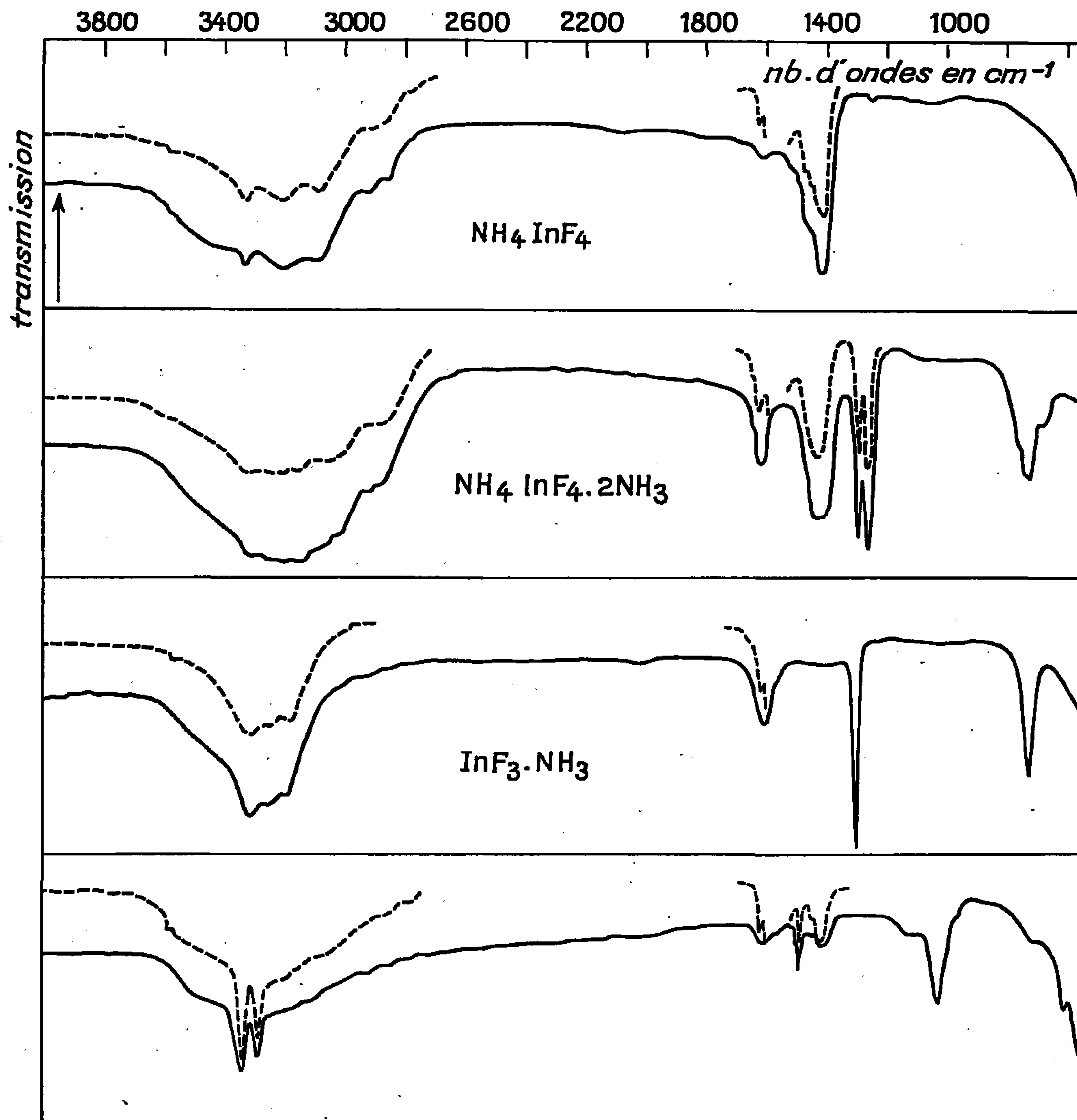
En poursuivant la montée en température, il a été constaté qu'au-dessus de 185°C, NH_4InF_4 n'est plus stable. A 300°C, la décomposition apparaît totale, et le produit ultime de décomposition est le fluorure d'indium InF_3.

InF_3 cristallise dans le système rhomboédrique. Les paramètres de la maille, calculés à partir des spectres X, sont les suivants $a = 5,74$ Å; $\alpha = 56°22'$. Chaque maille contient deux molécules ($d_{calc} = 4,66$; $d_{mes} = 4,51$).

Ces résultats permettent d'écrire les réactions suivantes :



$$(NH_4)_3InF_6 \xrightarrow{-2NH_4F} NH_4InF_4 \xrightarrow{-NH_4F} InF_3.$$



------- Produit en suspension dans l'hexachlorobutadiène.
——— Pastille KBr.

Spectre n° 1 : Indium-tétrafluorure d'ammonium.
» n° 2 : Indium-tétrafluorure d'ammonium diammine.
» n° 3 : Fluorure d'indium monoammine.
» n° 4 : Amidofluorure d'indium.

2. Décomposition de l'indium-tétrafluorure d'ammonium en présence d'ammoniac. — Dès la température ambiante, NH_4InF_4 fixe lentement de l'ammoniac. En élevant la température, cette fixation devient plus importante, et à 100°C elle correspond à l'addition de deux molécules d'ammoniac sur le corps de départ. Son spectre infrarouge (spectre n° 2) présente la vibration de déformation δ_s de l'ion ammonium, à 1420 cm^{-1} et les bandes de déformation d'une ammine [(2), (3)] : 1630 cm^{-1},

$\delta_d(NH_3)$; 1300 et 1270 cm^{-1}, $\delta_s(NH_3)$; 730 cm^{-1}, $\rho_r(NH_3)$. Ces résultats permettent de lui attribuer la formule $NH_4InF_4 . 2NH_3$, l'indium-tétrafluorure d'ammonium diammine.

$NH_4InF_4 . 2NH_3$ est stable jusqu'à 125°C. Au-dessus de cette température, on observe un début de décomposition. Le taux d'azote diminue et du fluorure d'ammonium est éliminé. L'étude par spectrométrie infrarouge montre qu'il se forme partiellement, entre 125 et 140°C une seconde ammine. Ce composé, qu'il n'a pas été possible d'obtenir pur, serait, étant donné le résultat des analyses chimiques, l'indium-tétrafluorure d'ammonium monoammine, $NH_4InF_4 . NH_3$. Son spectre infrarouge, qui ne figure pas ici, montre une bande de déformation $\delta_s(NH_3)$, située à 1340 cm^{-1}.

L'élimination du fluorure d'ammonium se poursuit jusqu'à 170°C. A partir de cette température on obtient un corps nouveau dont la formule correspond au fluorure d'indium monoammine, $InF_3 . NH_3$.

Les bandes de vibration de $InF_3 . NH_3$ (spectre n° 3) sont les suivantes :

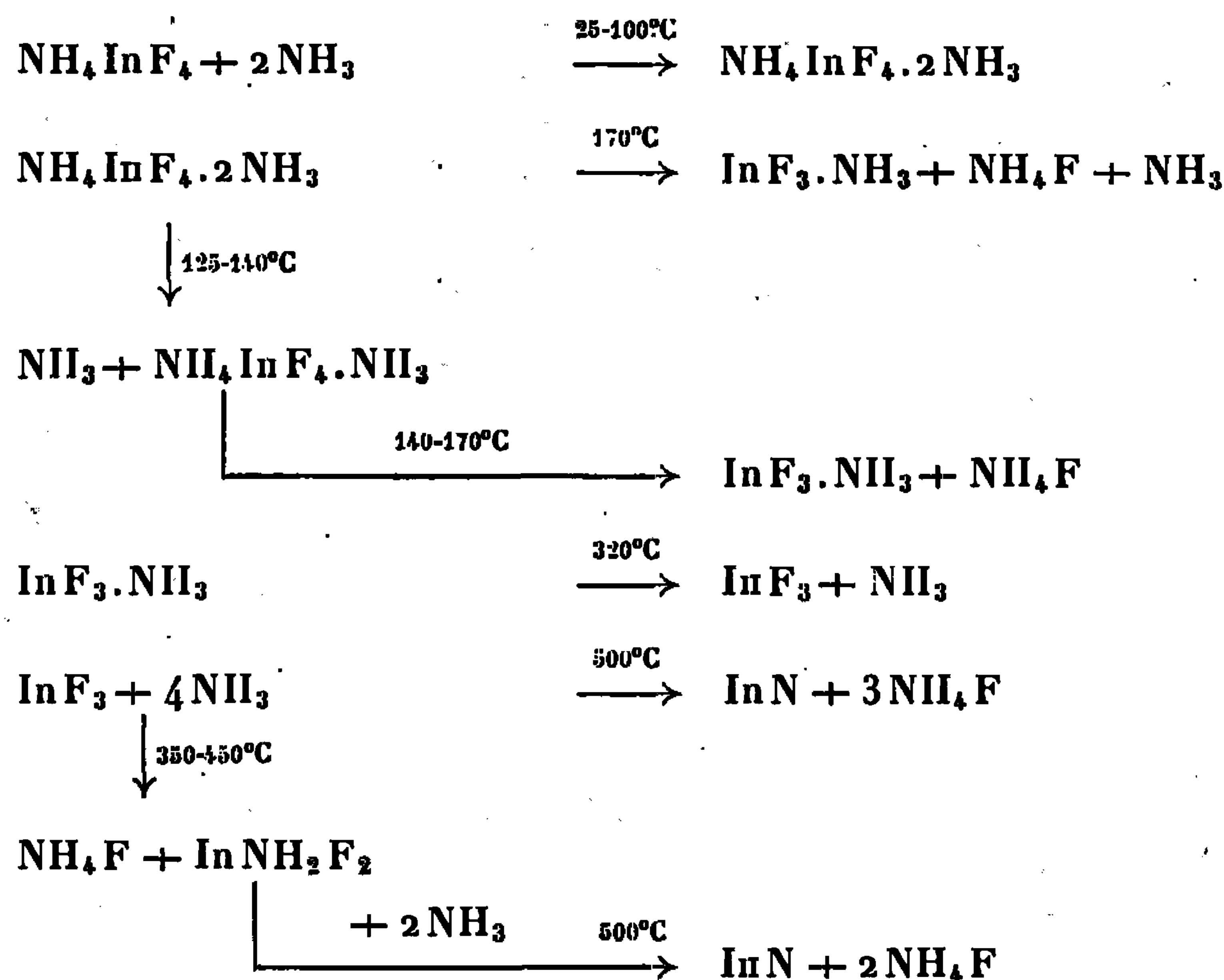
$\nu(NH)$	3 310-3 250-3 180 cm^{-1}
$\delta_d(NH_3)$	1 620 cm^{-1}
$\delta_s(NH_3)$	1 310 »
$\rho_r(NH_3)$	740 »

Le spectre X de $InF_3 . NH_3$ montre qu'il cristallise dans le système hexagonal avec deux paramètres égaux : $a = c = 5{,}84$ Å. La maille contient deux molécules ($d_{calc} = 3{,}63$; $d_{mes} = 3{,}55$).

Le fluorure d'indium monoammine est stable jusqu'à 320°C. Au-dessus de cette température, on observe une diminution des taux d'azote et fluor. Vers 400°C la phase obtenue contient encore un peu d'azote (3 %). Son spectre X s'identifie à celui du fluorure d'indium InF_3. Son spectre infrarouge présente des bandes de vibration qui peuvent être attribuées à un amidofluorure d'indium [(3), (4)]. Les pics apparaissant à 3 340 et 3 280 cm^{-1} correspondent à des vibrations de valence $\nu(NH_2)$ non liées par liaison hydrogène et les bandes situées à 1035 et 620 cm^{-1} aux vibrations de déformation $\rho_\omega(NH_2)$ et $\rho_r(NH_2)$. Les résultats de l'analyse chimique indiquent qu'il s'agit vraisemblablement de l'amidofluorure d'indium $InNH_2F_2$. Cet amidofluorure d'indium se forme entre 350 et 450°C; il n'a pas été observé de conversion totale du trifluorure d'indium en amidofluorure d'indium.

Enfin le nitrure d'indium InN [(5), (6)], de couleur noire, est formé à 500°C, sans qu'il soit toutefois possible de l'obtenir pur. Le spectre X présente les raies de InN et des raies, de faible intensité, de l'indium métallique. La stabilité thermique de InN étant peu élevée ($\Delta H = -4{,}6$ kcal) ces derniers résultats correspondent à une décomposition partielle du nitrure.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude permet d'écrire les réactions suivantes :



(*) Séance du 20 novembre 1967.

(¹) G. MERMANT, C. BELINSKI et F. LALAU-KERALY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1967, p. 238.
(²) J. LECOMTE, *Spectroscopie dans l'infrarouge* (*Handbuch der Phgsik*, 26, Springer Verlag, 1958).
(³) K. NAKAMOTO, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley, New York, 1963.
(⁴) I. NAKAGAWA, R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, T. J. LANE et J. V. QUAGLIANO, *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 199-203.
(⁵) H. HAHN et R. JUZA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 282.
(⁶) H. HAHN et R. JUZA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 111.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales,*
29, avenue de la Division-Leclerc,
Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des pyrovanadates de chrome.*

Note de Mme **Danièle Olivier** et M. **Paul Rabette** [1], présentée par M. Paul Pascal.

Trois pyrovanadates de chrome hydratés amorphes ont été préparés et conduisent par déshydratation au pyrovanadate de chrome cristallisé. Ce dernier se décompose en $CrVO_4$ et V_2O_5 à des températures très différentes (490 et 640 ± 3°C) suivant que le sel de départ dans la réaction de double décomposition est respectivement $Na_4V_2O_7$ ou $Ca_2V_2O_7$.

La synthèse du pyrovanadate de chrome à partir des oxydes de chrome et de vanadium n'a pu être effectuée [2]. Dans ce travail trois hydrates de pyrovanadates de chrome ont été préparés, isolés et étudiés.

A. *Préparation.* — En milieu aqueux nous n'aboutissons pas au pyrovanadate de chrome pur : la solution aqueuse de pyrovanadate alcalin ou alcalino-terreux trop basique entraîne la formation de polycations de Cr^{III}; les essais effectués sur des solutions acidifiées à pH 10 conduisent à des mélanges de pyro et métavanadate de chrome. Les pyrovanadates de chrome sont donc préparés en milieu alcoolique à partir de :

a. $Na_4V_2O_7$ obtenu par ébullition prolongée (5 h) de Na_3VO_4 précipité par l'alcool éthylique et séché sous vide primaire à 60° : sel I;

b. de $Na_4V_2O_7$ commercial (« α Inorganic Inc. ») : sel I';

c. de $Ca_2V_2O_7$ (« K and K Laboratories Inc. ») : sel II.

Les pyrovanadates alcalins et alcalino-terreux insolubles dans l'alcool sont traités par un léger excès d'une solution de $Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$ dans l'alcool éthylique (0,26 M). Le temps de réaction est de 8 jours. On obtient des poudres brunes très fines. I et I' sont lavés abondamment à l'eau tiède pour dissoudre l'excès éventuel de $Na_4V_2O_7$ puis séchés à l'acétone et à l'éther et enfin sous vide primaire à 60°C.

II est lavé d'abord avec une solution alcoolique concentrée de nitrate de chrome par agitation pendant 2 h pour éliminer l'excès éventuel de $Ca_2V_2O_7$. $Ca(NO_3)_2$ étant soluble dans l'alcool et l'acétone, II est lavé abondamment avec ces solvants et il est ensuite séché à l'éther puis sous vide primaire à 60°C.

Les résultats de l'analyse chimique sont les suivants :

		I.	I'.	II.
% V.	expérimental.	30,8	28,8	26,9
	théorique....	29,7	28,8	27,5
% Cr.	expérimental.	19,3	19,1	19,0
	théorique....	20,2	19,6	18,7
Formule...........		$Cr_4(V_2O_7)_3.10H_2O$	$Cr_4(V_2O_7)_3.11,5H_2O$	$Cr_4(V_2O_7)_3.14,5H_2O$

B. Les trois pyrovanadates de chrome hydratés ont été étudiés au moyen des techniques suivantes :

a. L'analyse thermogravimétrique est faite sous O_2 ([2]) la vitesse de chauffage est fixée à 300°/h. La précision des mesures est de 2,5 %.

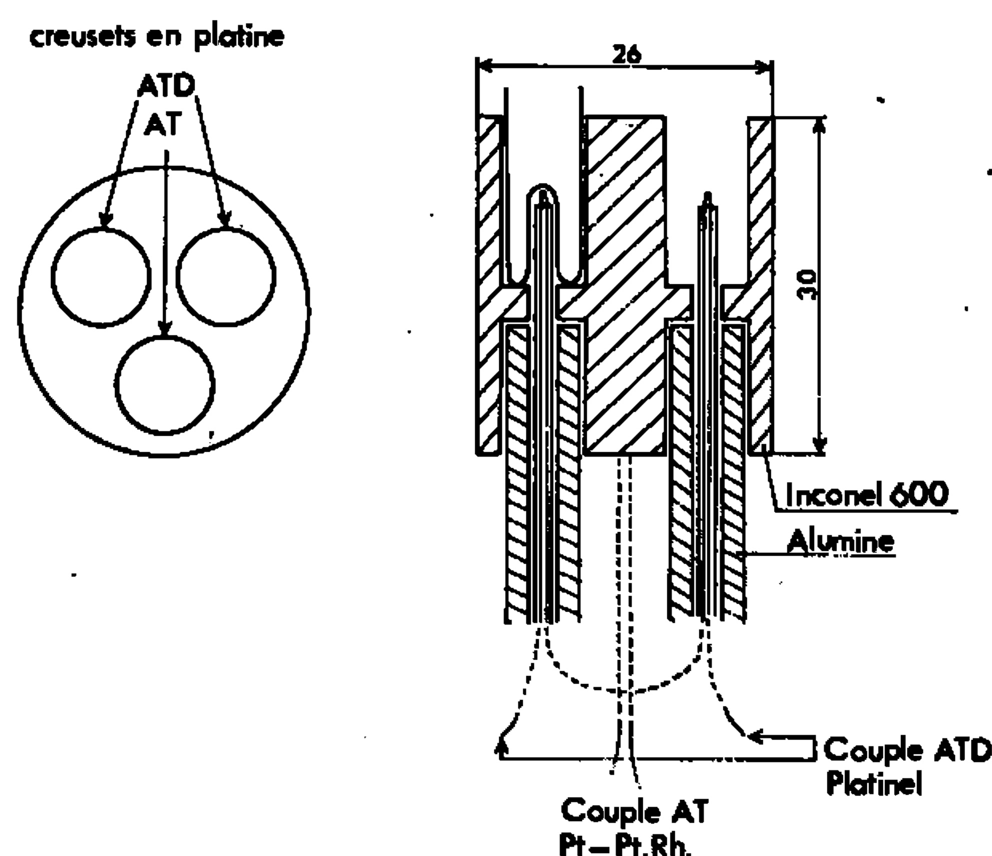


Fig. 1.

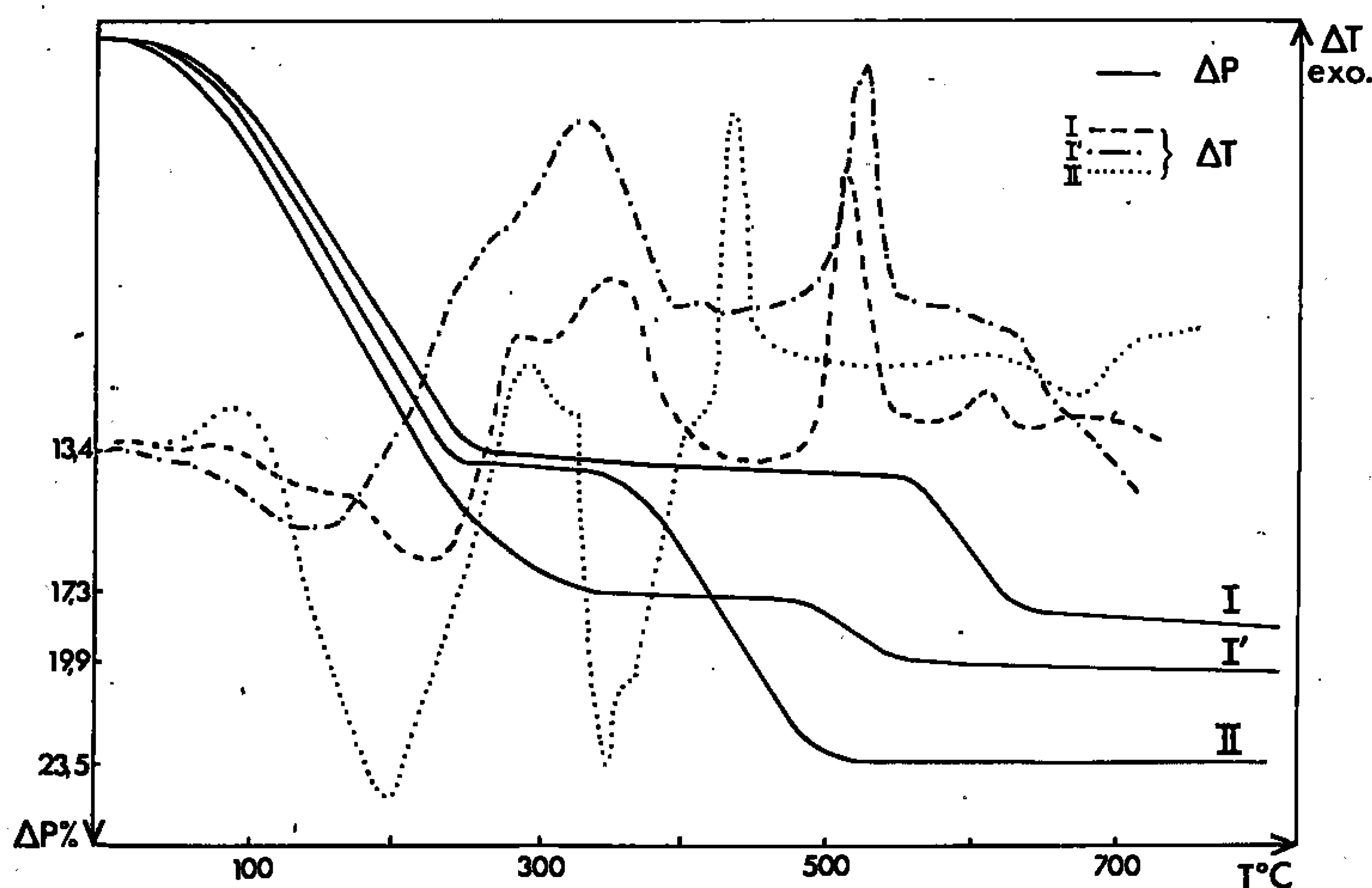


Fig. 2. — A.T.D. et A.T.G. des composés I, I' et II.

b. L'analyse thermique différentielle est effectuée dans les mêmes conditions (sous O_2 et à 300°/h), dans une tête à trois éléments, construite par nos soins et adaptable sur l'appareil Netzsch (*fig.* 1). Les prises d'essais sont de 600 mg environ; la sensibilité du couple différentiel, en platinel, est 11 μV/cm (3/100°C/mm). Les températures sont lues avec une précision de 0,3 mV/cm (6°C/mm).

c. Les clichés de diffraction des rayons X sont effectués avec la radiation K_α du chrome : temps de pose 14 h sous vide.

d. Les mesures magnétiques utilisent un montage de Faraday.

L'ensemble des résultats expérimentaux fournis par l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle, confrontés avec les clichés des rayons X des résidus est résumé dans le tableau I et reproduit sur la figure 2. Les poudres séchées sous vide à 60°C se réhydratent partiellement à l'air, à la température ambiante. La réhydratation partielle est terminée au bout de 2 h. L'hydrate obtenu est alors stable.

TABLEAU I.

	Montée linéaire (300°/h).			Isotherme (20 h).		
	T (°C).	ΔP (%).	n-H_2O.	T (°C),	ΔP (%).	n-H_2O,
I.....	70 à 240	13,0	$9,80 < n < 10,10$	470	15,5	$8,5 < n < 8,75$
	588 à 610	4,4	$n \simeq 10$	–	–	–
I'.....	50 à 320	17,7	$11,60 < n < 11,85$	400	17,7	$10 < n < 10,25$
	490 à 510	2,2	$n \simeq 11,75$	470	19,9	$n \simeq 11,75$
II.....	70 à 240	13,4	$14,35 < n < 14,65$	330	19,8	$11,0 < n < 75$
		10,1	$n \simeq 14,5$	420	23,4	$n \simeq 14,5$

Produit cristallisé.

	T (°C) cristal.	Formule.	T (°C) de décomposition en $CrVO_4 + V_2O_5$.
I.....	238 à 420	$(V_2O_7)_3Cr_4$, n-H_2O avec $1,25 < n < 1,5$	490 ± 3
I'.....	238 à 420	(*a*) $(V_2O_7)_3Cr_4$, n-H_2O avec $1,50 < n < 1,75$ (*b*) $(V_3O_7)_3Cr_4$	490 ± 3
II.....	238 à 315	(*a*) $(V_2O_7)_3Cr_4$, n-H_2O avec $3 < n < 3,25$ (*b*) $(V_2O_7)_3Cr_4$	641 ± 3

Les clichés de diffraction des rayons X de I, I' et II, que ces composés soient anhydres ou hydratés, ne présentent pas de différences notables tant pour la position que pour l'intensité des raies spectrales (tableau II). L'eau résiduelle ne semble donc pas participer directement à l'édifice cristallin, l'élimination d'eau se poursuit au-delà de la cristallisation et même au-delà de la décomposition pour I. De nombreux travaux signalent des faits analogues pour des oxydes hydratés; Livage, Vivien et Mazière [3] pensent qu'il pourrait s'agir de molécules d'eau emprisonnées lors du grossissement des grains.

TABLEAU II.

I.	d_{hkl}.	I.	d_{hkl}.	I.	d_{hkl}.
M.........	7,08	f.........	3,58	ff.........	3,02
M.........	6,42	f.........	3,30	ff.........	2,96
M.........	3,86	F.........	3,19	ff.........	2,87
f.........	3,69	ff.........	3,08	ff.........	2,79 2,13

F, forte; M, moyenne; f, faible; ff, très faible.

I, I' et II cristallisent sensiblement à la même température et l'allure de la cristallisation à l'A. T. D., est semblable à celle déjà observée pour les métavanadates de chrome [([4]), ([5])].

I et I' sont préparés à partir de $Na_4V_2O_7$ dont le point de fusion incongruent est à 653°C ([6]). Nous avons utilisé $Ca_2V_2O_7$, beaucoup plus stable, puisqu'il ne se décompose qu'à 1015°C ([7]) comme sel de départ pour la préparation de II, le pyrovanadate de chrome est considérablement stabilisé puisqu'il se décompose 150°C plus haut que I et I'. L'hypothèse suivant laquelle l'eau résiduelle (éliminée lors de la décomposition pour I et I') provoquerait des tensions à l'intérieur du réseau cristallin a été éliminée, car le composé I' anhydre se décompose à la même température que I' hydraté.

On peut donc penser que des liaisons V—O—V se conservent durant la double décomposition et que les différences d'énergie de ces liaisons pour $Na_4V_2O_7$ et $Ca_2V_2O_7$ se retrouveraient dans les pyrovanadates de chrome préparés à partir de ces sels.

L'étude magnétochimique a montré que ces composés étaient paramagnétiques. Ils présentent un moment magnétique normal correspondant à trois électrons célibataires par atome de chrome.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Peltekian.

([2]) J. Amiel, D. Colaïtis et D. Olivier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 224.

([3]) Livage, Vivien et Mazières, *Journées d'études sur les Solides finement divisés*, Saclay, France, septembre 1967.

([4]) J. Amiel, D. Olivier et M. Dessolin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1045.

([5]) D. Olivier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1176.

([6]) B. V. Slobodin et A. A. Fotiev, *Zh. Pukl. Klum.*, 38 (4), 6, 1965, p. 801.

([7]) Mozorov, *Metallurg.*, 13, n° 12, 1938, p. 21; *C. A.*, 34, 1940, p. 1544.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences de Paris, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature et les propriétés des orthophosphates de strontium contenant des ions magnésium.* Note (*) de MM. **Jean-François Oter**, **Jean-Claude Heughebaert** et **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Chaudron.

La solubilité des ions Mg^{++} dans le phosphate tristrontique précipité de structure apatitique est très faible. Il se forme en général par précipitation, un composé défini de formule $MgSr_8(PO_4)_6$, dans lequel la solubilité des ions Sr^{++} et Mg^{++} est importante. On étudie l'évolution de ces diverses solutions solides par chauffage.

On sait que le phosphate tricalcique précipité de structure apatitique peut former des solutions solides contenant jusqu'à 3,8 ions magnésium pour 100 ions métalliques ($Mg^{++} + Ca^{++}$). La température de transformation par chauffage de ces solutions solides en phosphate β de structure rhomboédrique, et la quantité d'eau perdue au cours de leur transformation, dépendent de leur teneur en ions Mg^{++} : quand la quantité d'ions Mg^{++} introduits dans les précipités est comprise entre 3,8 et 6,5 ions Mg^{++} pour 100 ions métalliques, on obtient par précipitation la solution solide saturée d'ions Mg^{++} dans le phosphate tricalcique apatitique mélangée à du phosphate tricalcique anhydre β rhomboédrique. Au-delà de cette quantité, le phosphate β se forme directement par précipitation [(1) à (4)].

Nous nous proposons de décrire dans cette Note, la structure et la composition des phosphates de strontium précipités en présence d'ions Mg^{++}, ainsi que leur évolution par chauffage. Les phosphates ont été préparés en milieu basique, par double décomposition à la température ordinaire entre des solutions ammoniacales d'orthophosphates diammonique d'une part, et de nitrates de strontium et de magnésium de composition variable d'autre part : dans tous les cas les solutions de nitrates métalliques ont été versées dans les solutions de phosphate.

Nous avons observé que le phosphate précipité de structure apatitique ne se forme seul que si le milieu réactionnel contient moins d'un ion Mg^{++} pour 100 ions métalliques ($Mg^{++} + Sr^{++}$) (*fig.* 1, cliché 1). Lorsque cette proportion est comprise entre 1 et 7 %, les précipités sont constitués d'un mélange d'apatite et d'une nouvelle phase (*fig.* 1, cliché 2) : l'apatite est alors en proportion décroissante lorsque la teneur en ions Mg^{++} des précipités augmente. Enfin, lorsque le rapport $Mg^{++}/Mg^{++} + Sr^{++}$ est compris entre 7 et 20 % les précipités sont uniquement constitués de la nouvelle phase (*fig.* 1, cliché 3) : l'analyse de cette dernière montre qu'il s'agit d'un phosphate de magnésium et de strontium. Mais les paramètres cristallographiques de ce phosphate dépendent de sa teneur en Mg^{++} : il apparaît ainsi que sa composition peut varier dans un large domaine.

L'étude thermogravimétrique des différents précipités permet de montrer que l'apatite qu'ils contiennent est une solution solide saturée d'ions Mg^{++}

dans le phosphate tristrontique précipité, dès que leur teneur en ions Mg^{++} est supérieure à 1 % : les courbes de thermopesée de ces précipités (*fig.* 2) montrent en effet que l'apatite qu'ils renferment se transforme en phosphate tristrontique β à une température constante de 650°C, inférieure d'environ 100°C à celle de la transformation du phosphate tristrontique apatitique pur. En outre, la quantité d'eau perdue par mole d'apatite au cours de cette transformation est également constante et inférieure à la quantité d'eau perdue par le phosphate tristrontique pur ([5]). Si l'on se réfère aux observations effectuées sur le phosphate tricalcique apatitique, ces observations montrent que les ions Mg^{++} se sont bien dissous dans le réseau du phosphate tristrontique apatitique et que la composition de cette solution solide ne dépend pas de la teneur des précipités en ions Mg^{++} : il s'agit donc d'une solution solide saturée en ions Mg^{++}.

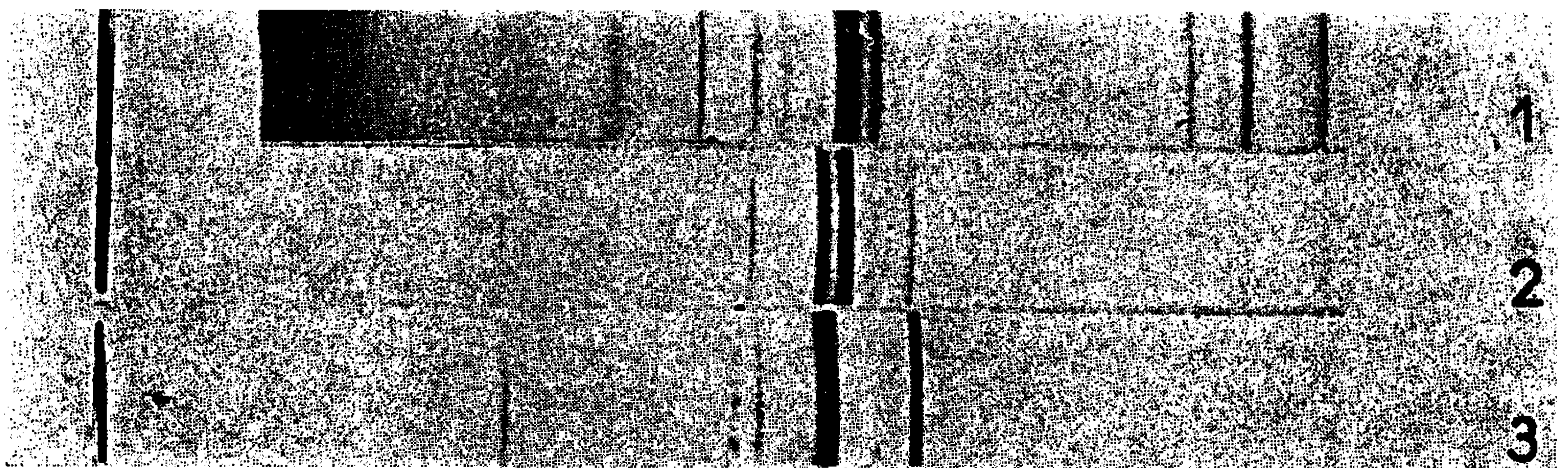


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction de rayons X des précipités séchés à 80°C, pendant 24 h.
(1) Phosphate tristrontique précipité;
(2) Précipité renfermant 4 % d'ions Mg^{++};
(3) » » 7 % »

Les précipités qui contiennent entre 1 et 11 % d'ions Mg^{++} donnent naissance par chauffage à 900°C, à des mélanges de phosphate tristrontique anhydre β et d'un phosphate de magnésium et de strontium dont la structure est semblable à celle de la nouvelle phase qui apparaît dans les précipités (*fig.* 3, clichés 2 et 3). Les paramètres cristallographiques du phosphate tristrontique anhydre β rhomboédrique présent dans ces mélanges ($a = 7{,}29_4$ Å, $\alpha = 43^o\ 22'$) coïncident avec ceux du phosphate pur (*fig.* 3, cliché 1) ([6]) : il apparaît ainsi que la solubilité des ions Mg^{++} dans cette phase est pratiquement nulle à 900°C.

D'autre part les paramètres cristallographiques du phosphate de magnésium et de strontium chauffé à 900°C restent constants, tant que le rapport $Mg^{++}/Mg^{++} + Sr^{++}$ dans le système est inférieur à 11 % : cette proportion correspond au composé de formule $MgSr_8(PO_4)_6$ (*fig.* 3, cliché 4).

Enfin, les précipités qui contiennent entre 11 et 20 % d'ions Mg^{++} donnent naissance par chauffage à 900°C à des solutions solides d'ions Mg^{++} dans le composé défini dont les paramètres varient, comme ceux des précipités, en fonction de leur teneur en ions Mg^{++}.

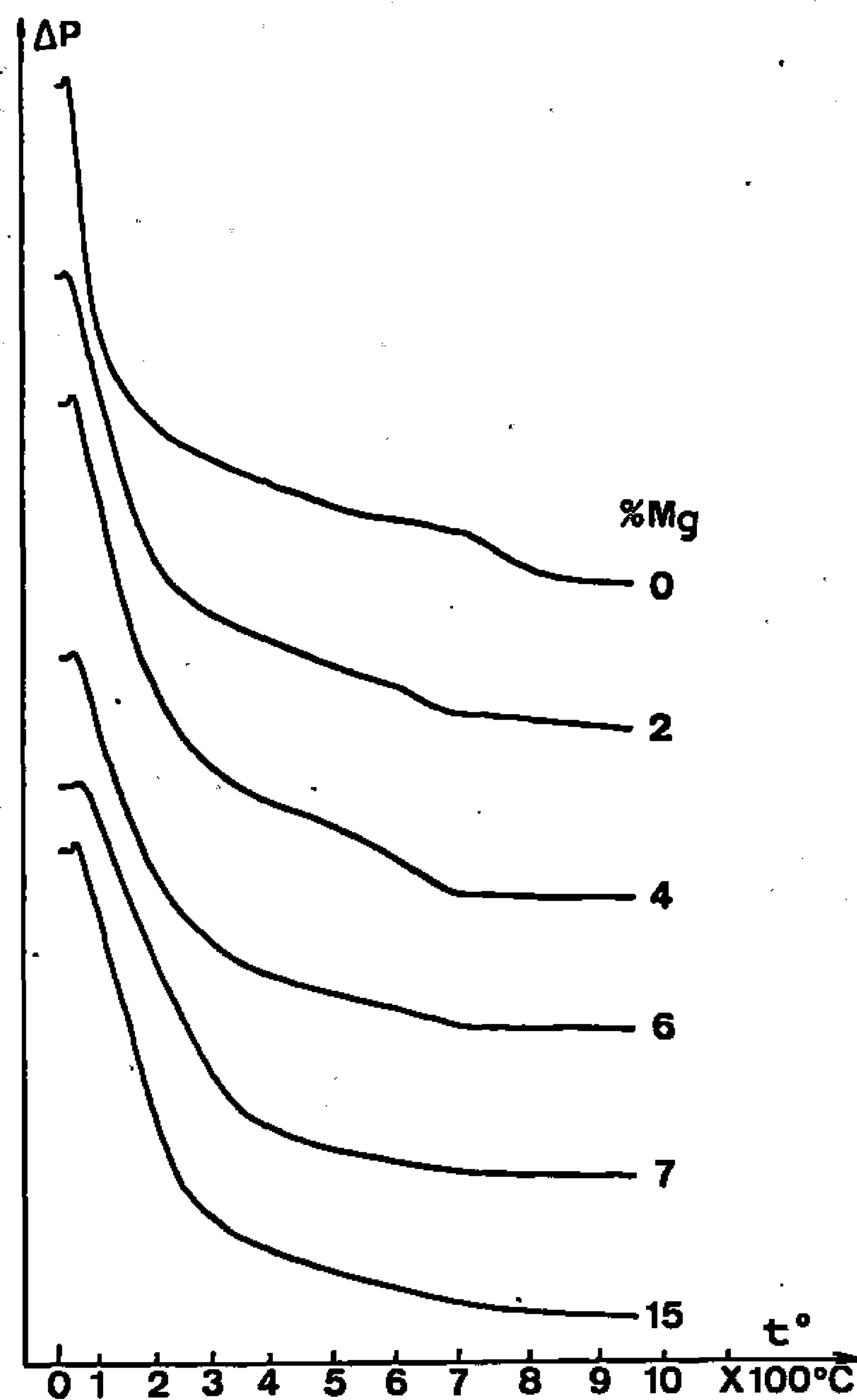


Fig. 2. — Courbe d'analyse thermogravimétrique
des précipités contenant des quantités croissantes d'ions Mg^{++}.

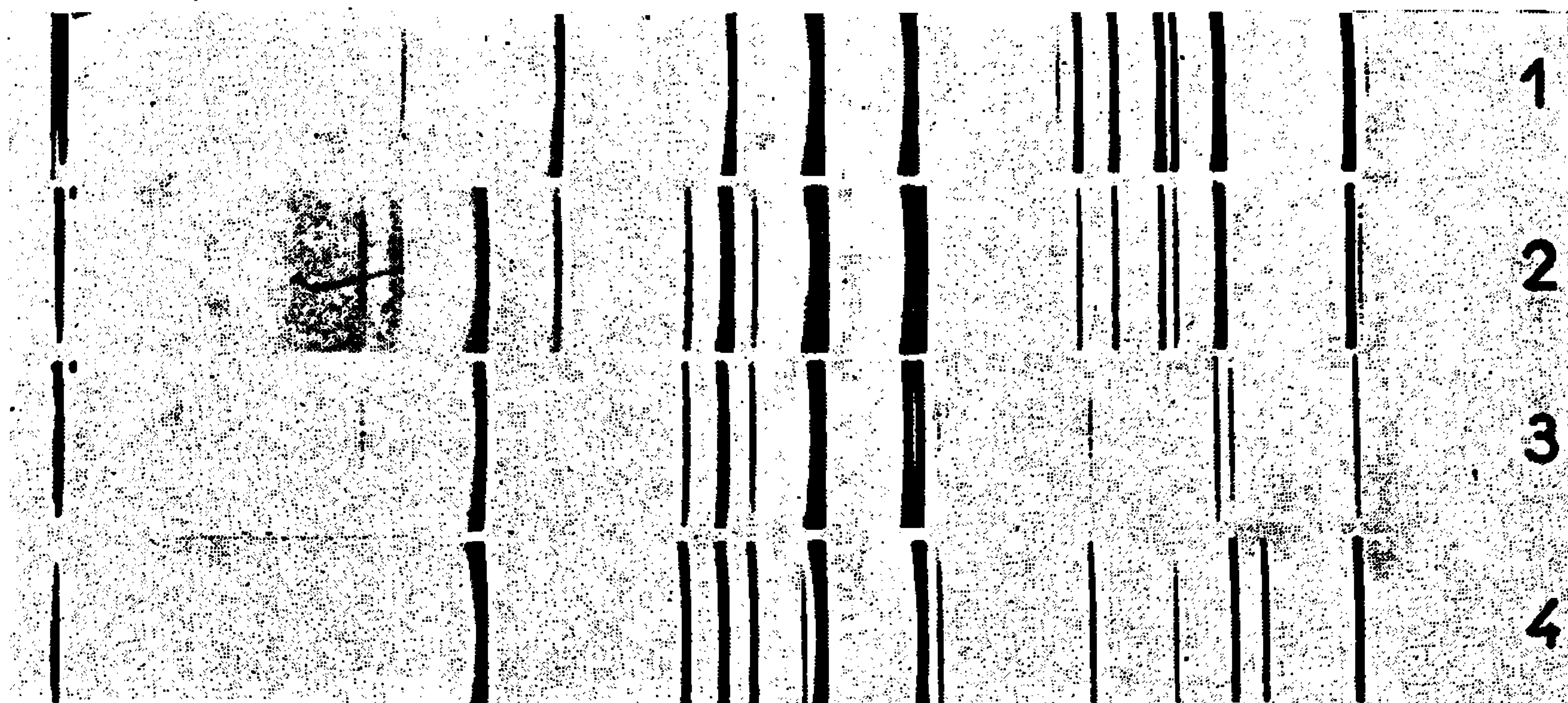


Fig. 3. — Diagrammes de diffraction de rayons X.
(1) Phosphate tristrontique anhydre;
(2) Précipité renfermant 4 % d'ions Mg^{++} et calciné à 900°C;
(3) » » 7 % » » »
(4) » » 11 % » » »

On peut déduire de ces observations que le phosphate de magnésium et de strontium qui entre dans la composition des précipités est une solution solide d'ions Sr^{++} ou Mg^{++} dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$,

dont la composition varie en fonction de la teneur des précipités en Mg^{++} : lorsque cette teneur est comprise entre 1 et 7 %, les précipités sont biphasés et constitués de mélanges de solution solide saturée de Mg^{++} dans le phosphate tristrontique apatitique, et de solution solide saturée d'ions Sr^{++} dans le composé défini : la composition de cette dernière solution solide correspond au remplacement de 0,37 ion Mg^{++} par un nombre équivalent d'ions Sr^{++}; lorsque la teneur des précipités en ions Mg^{++} est comprise entre 7 et 11 % ils sont constitués par des solutions solides, de composition variable, de Sr^{++} dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$.

Ces diverses solutions solides se décomposent par chauffage à 900°C, pour donner naissance à des mélanges, en proportions variables, de phosphate tristrontique anhydre β pur, et de composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$ stœchiométrique.

Enfin, lorsque les précipités renferment entre 11 et 20 % d'ions Mg^{++}, ils sont constitués par des solutions solides de Mg^{++} dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$: ces solutions solides ne sont pas détruites par chauffage à 900°C.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) L. Andres, J. Iragne et Y. Berquin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2285.
(2) E. Hayek et H. Newesely, *Mh. Chem.*, 89, 1958, p. 88.
(3) J. Leroux, T. Baratali et G. Montel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1312.
(4) T. Baratali, *Thèse*, Paris, 1963.
(5) A. N. Akhavan-Niaki, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.
(6) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 263.

*(Département de Chimie inorganique,
Faculté des Sciences, Laboratoire associé au C. N. R. S.,
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, 4e, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude cristallographique du ruthénate de baryum.* Note (*) de MM. **Guy Nowogrocki**, **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs indiquent les conditions d'obtention en milieu aqueux de monocristaux de ruthénate de baryum monohydraté, composé particulièrement insoluble. L'étude cristallographique lui attribue une maille hexagonale contenant deux molécules et de paramètres :

$$a = 5,79 \text{ Å}, \qquad c = 8,46 \text{ Å}.$$

La seule donnée bibliographique sur les ruthénates non alcalins est ancienne : Debray et Joly ([1]) signalent l'existence des ruthénates alcalino-terreux. Dans le cadre d'une étude systématique des ruthénates et perruthénates ([2]), nous nous sommes tout d'abord intéressés au ruthénate de baryum.

Ce composé s'obtient, soit par réduction du tétroxyde de ruthénium ou d'une solution de perruthénate alcalin en milieu basique en présence de baryte, soit par addition d'un sel de baryum soluble à une solution de ruthénate alcalin. L'analyse du précipité rouge vif obtenu par l'une des méthodes précédentes permet de lui attribuer la formule $BaRuO_4, H_2O$.

Le produit de solubilité s du ruthénate de baryum, est évalué par comparaison avec les autres sels insolubles de ce cation :

$$s(BaCO_3) > s(BaRuO_4) > s(BaSO_4).$$

L'étude du déplacement d'une suspension de ruthénate de baryum par une solution de sulfate de sodium conduit à une valeur plus précise :

$$s(BaRuO_4) \simeq 5s(BaSO_4), \qquad \text{soit} \quad s(BaRuO_4) \simeq 10^{-9,1}.$$

Étant donnée la très faible valeur du produit de solubilité, il est évidemment impossible d'obtenir des cristaux de taille suffisante par précipitation directe. En vue d'une étude cristallographique il a été nécessaire de modifier les conditions de préparation.

Le perruthénate de baryum soluble se réduit en milieu alcalin : si la concentration en ion OH^- est de l'ordre de 10^{-4} les ions ruthénates $RuO_4^=$ se forment *in situ* très lentement; le ruthénate de baryum cristallise sous forme de fines aiguilles prismatiques rouges ($0,05 \times 0,05 \times 3$ mm³).

L'étude d'un tel monocristal par les méthodes de Laüe et de Weissenberg conduit à attribuer au ruthénate de baryum monohydraté une symétrie hexagonale. Les paramètres de la maille :

$$a = 5,79 \text{ Å}, \qquad c = 8,46 \text{ Å}, \qquad c/a = 1,462$$

permettent d'indexer le diagramme de poudre (tableau).

TABLEAU I.

h, k, l.	I.	$\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ (calc.).	$\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ (mes.).
1 0 0	mF	397,5	394
1 0 1	FF	537,5	535
1 0 2	FF	957,5	956
1 1 0	FF	1 192	1 190
2 0 0	f	1 590	1 588
1 0 3	mf	1 657	1 653
2 0 1	mf	1 730	1 728
1 1 2	f	1 752	1 750
2 0 2	F	2 150	2 147
0 0 4	mF	2 240	2 234
1 0 4	mf	2 637	2 634
2 1 0	f	2 782	2 783
2 0 3	f	2 850	2 849
2 1 1	mf	2 922	2 923
2 1 2	F	3 342	3 341
1 1 4	F	3 432	3 426
3 0 0	mF	3 577	3 582
2 0 4	ff	3 830	3 825
1 0 5	f	3 897	3 890
2 1 3	mf	4 042	4 040
2 2 0	mf	4 770	4 769
2 1 4	ff	5 022	5 016
2 0 5	ff	5 090	5 081
3 1 0	ff	5 167	5 165
3 1 1	f	5 307	5 305
1 0 6	mf	5 437	5 428
3 1 2	mf	5 727	5 722
3 0 4	mf	5 817	5 802
3 1 3	f	6 427	6 417
2 0 6	f	6 630	6 611

La densité macroscopique mesurée dans le tétrachlorure de carbone indique la présence de deux molécules par maille :

$$d_{\text{mes}} = 4,25, \qquad d_{\text{calc}} = 4,33.$$

L'étude structurale, actuellement en cours, doit permettre de préciser le groupe de symétrie et les positions des atomes bien que la présence de deux éléments lourds rende difficile la détermination des coordonnées fractionnelles de l'oxygène.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) DEBRAY et JOLY, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 328.
(2) G. NOWOGROCKI, *Thèse*, Lille, 1967.

(Faculté des Sciences, Service de Chimie minérale appliquée, Centre Universitaire Scientifique de Lille-Annappes, B. P. n° 36, Lille-Distribution, Nord.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* GeS_2-BaS. Note (*) de MM. **Maurice Maurin** et **Michel Ribes**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système GeS_2-BaS à 600°C permet de mettre en évidence les trois phases cristallines : Ba_2GeS_4, $BaGeS_3$, $BaGe_2S_5$. Ces composés sont caractérisés par leurs diagrammes Debye-Scherrer et par leurs spectres infrarouges. Les résultats de leur étude thermogravimétrique sous courant d'azote R, d'oxygène, sont présentés.

Le seul composé signalé dans la bibliographie comme devant être un thiogermanate de baryum (Ba_2GeS_4) est préparé ([1]) par réaction de quantités stœchiométriques de disulfure de germanium et de monosulfure de baryum. A notre connaissance aucune étude n'a été consacrée, jusqu'ici, au système GeS_2-BaS.

Le disulfure de germanium GeS_2, que nous avons utilisé, a été préparé selon les méthodes indiquées dans une Note précédente ([2]).

Pour obtenir BaS, nous avons vérifié deux méthodes :

— traitement du carbonate $BaCO_3$ par un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré à 1000°C ([3]);

— décomposition thermique du trithiocarbonate $BaCS_3$ sous azote R à 900°C pendant 30 mn.

Nous avons retenu la deuxième méthode car elle conduit à un monosulfure de très bonne pureté.

Teneur en baryum : théorique, 81,09 %; expérimentale, 81,0 %.

Nous avons constitué des mélanges de poudre de ces deux produits de départ, monosulfure de baryum, disulfure de germanium, pour diverses valeurs du rapport $n = GeS_2/BaS$.

Les réactions des mélanges ainsi constitués sont étudiées en tube de silice scellé sous vide à 600°C pendant 48 h.

L'analyse radiocristallographique montre qu'il apparaît trois nouvelles phases, pour les valeurs de $n = 1/2$, 1, 2 auxquelles on peut attribuer les formules Ba_2GeS_4, $BaGeS_3$, $BaGe_2S_5$.

La figure 1 reproduit les diagrammes Debye-Scherrer pour le rayonnement CuK_α, de ces différents composés et des produits de départ BaS et GeS_2.

Leurs spectres infrarouges sont semblables à ceux des composés correspondants obtenus au cours de l'étude du système GeS_2-Na_2S ([2]).

Les études du comportement thermique de ces phases cristallines nouvelles, sous courant d'azote R et sous courant d'oxygène sont conduites par analyse thermogravimétrique. Nous travaillons généralement sur une quantité de produit équivalent à la millimole, à l'état de poudre de granulométrie bien définie, avec une loi de chauffe de 20°C/h et de 10°C/h et un débit gazeux de 150 cm^3/mn.

La variation pondérale, l'analyse radiocristallographique et infrarouge, permettent d'identifier les produits de la dégradation thermique et de l'oxydation.

Ba_2GeS_4 commence à se décomposer vers 750°C, la décomposition s'accélère vers 900°C, à 1000°C elle est terminée (*fig.* 2, courbe I).

Pour $BaGeS_3$ et $BaGe_2S_5$ la décomposition commence vers 620°C pour le premier (*fig.* 2, courbe II) et 605°C pour le second (*fig.* 2, courbe III) et se termine pour les deux vers 1000°C.

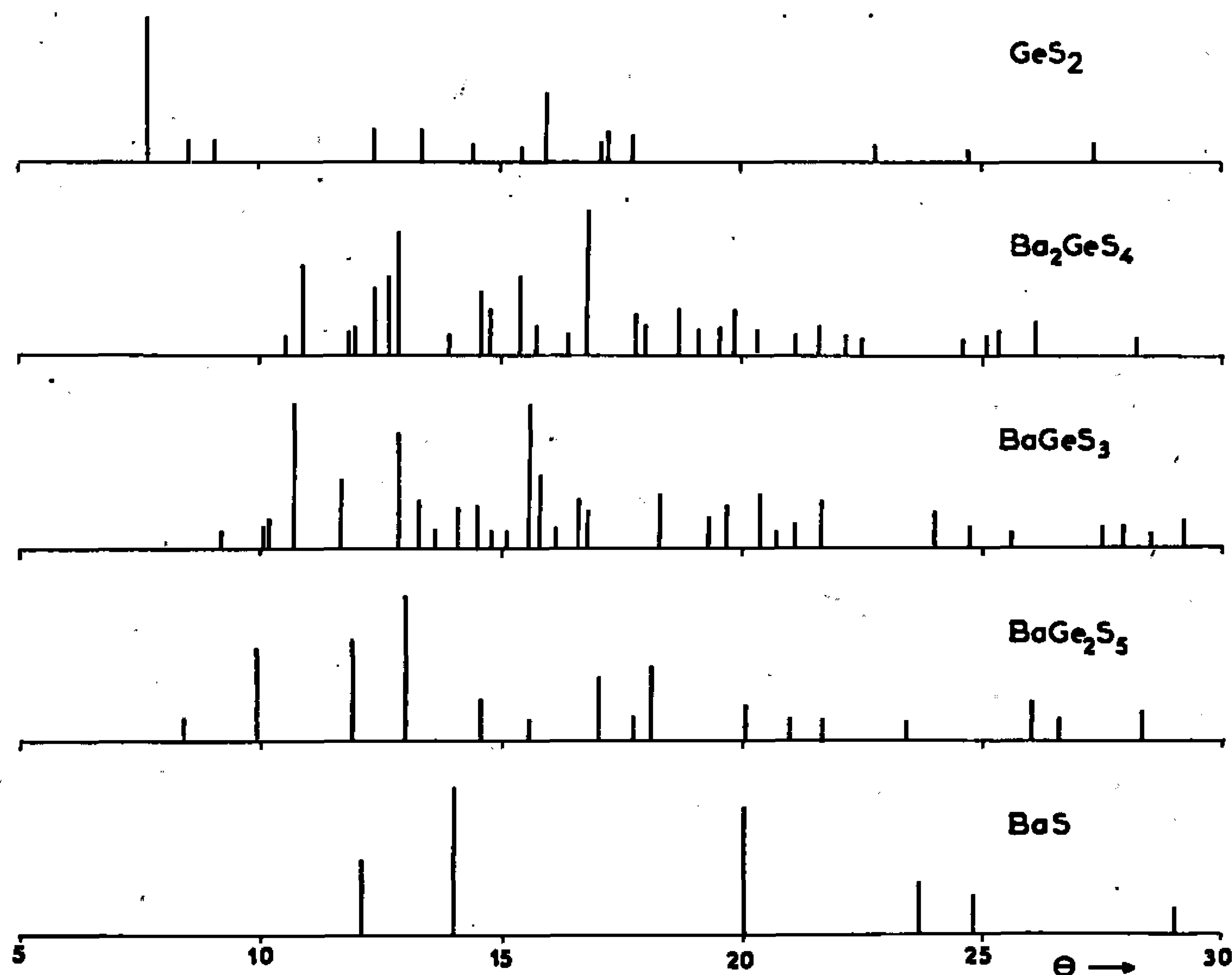
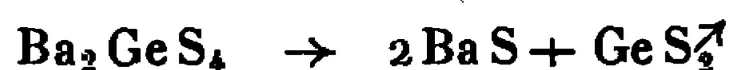


Fig. 1.

On peut envisager, pour chacun des composés, les processus de réaction suivants :


$$Ba_2GeS_4 \rightarrow 2BaS + GeS_2\nearrow$$

$$BaGeS_3 \rightarrow BaS + GeS_2\nearrow$$

$$BaGe_2S_5 \rightarrow BaS + 2GeS_2\nearrow$$

Pour expliquer le ralentissement de la vitesse de décomposition constaté sur les thermogrammes II et III, nous effectuons une étude isotherme à une température légèrement inférieure à celle du début de ralentissement. Cette étude confirme l'existence, comme produit intermédiaire, dans la dégradation thermique de ces deux composés, de Ba_2GeS_4, ce qui permet d'avancer :


$$2BaGeS_3 \rightarrow Ba_2GeS_4 + GeS_2\nearrow$$

$$2BaGe_2S_3 \rightarrow Ba_2GeS_4 + 3GeS_2\nearrow$$

Il est à noter que les températures de début de décomposition pour $BaGeS_3$ et $BaGe_2S_5$ zont très voisines de leur température de

formation. Notons, en outre, que le disulfure de germanium provenant de la décomposition, sublime à la température où celle-ci se produit.

Seul le processus d'oxydation de Ba_2GeS_4 a été complètement élucidé.

L'oxydation de Ba_2GeS_4 commence à 450°C et se termine vers 850°C et nous pouvons envisager comme réaction :



$$4\,Ba_2GeS_4 + 55/2\,O_2 \rightarrow 7\,BaSO_4 + BaGe_4O_9 + 9\,SO_2\uparrow$$

Les résultats que nous avançons ici sont en complet désaccord avec ceux proposés par Ruyen, Wilhelmi, Kreber (1); à savoir passage à l'orthogermanate Ba_2GeO_4.

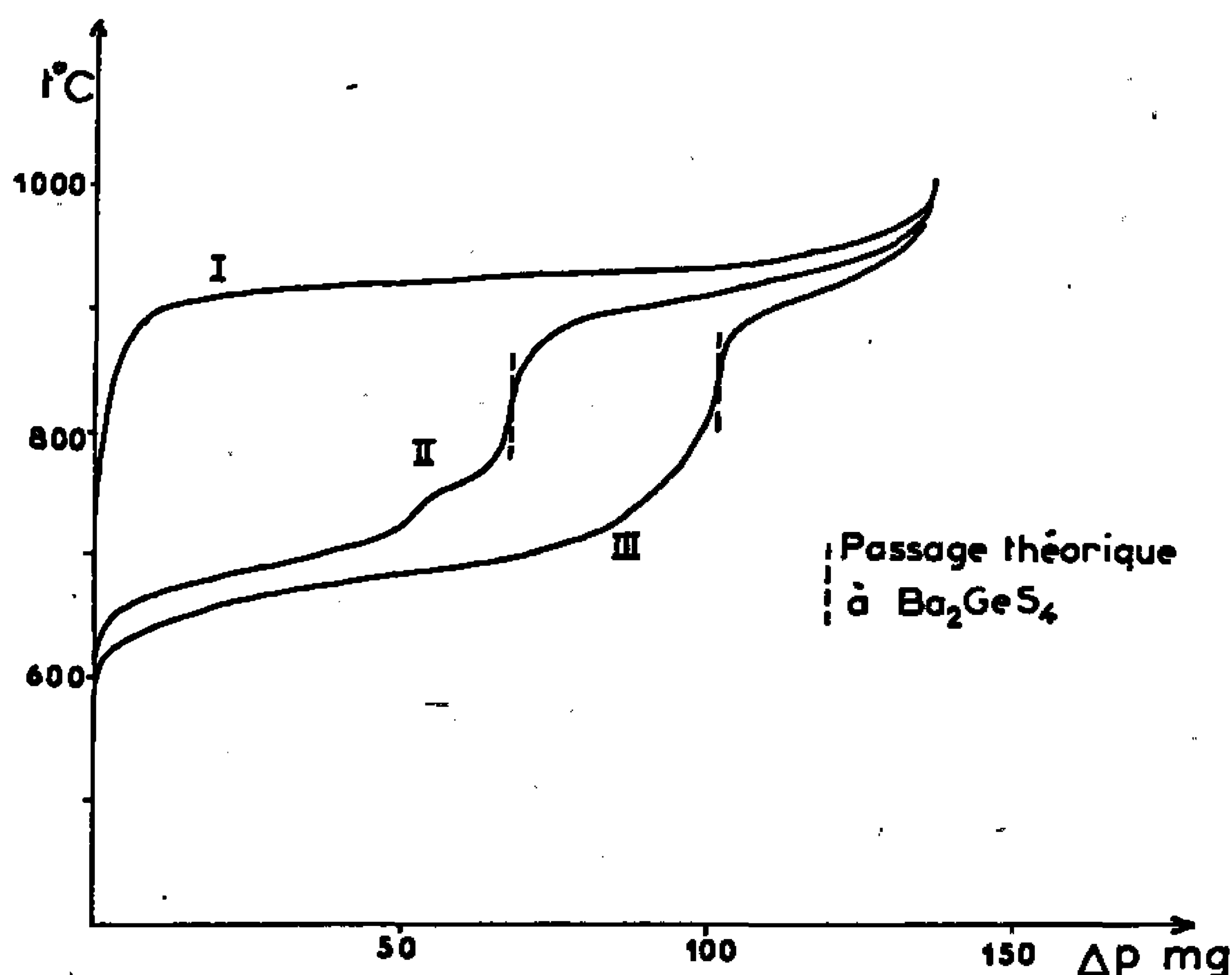


Fig. 2.

Pour $BaGeS_3$ et $BaGe_2S_5$, la réaction d'oxydation n'est pas terminée lorsque intervient la réaction de dégradation thermique, aussi le processus est-il plus complexe.

A l'inverse des thiogermanates de sodium correspondants (2), ces composés ne sont pas sensibles à la vapeur d'eau atmosphérique.

L'étude des propriétés de ces nouvelles phases se poursuit, de même que celle des combinaisons formées entre le disulfure de germanium et les deux autres sulfures alcalino-terreux.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

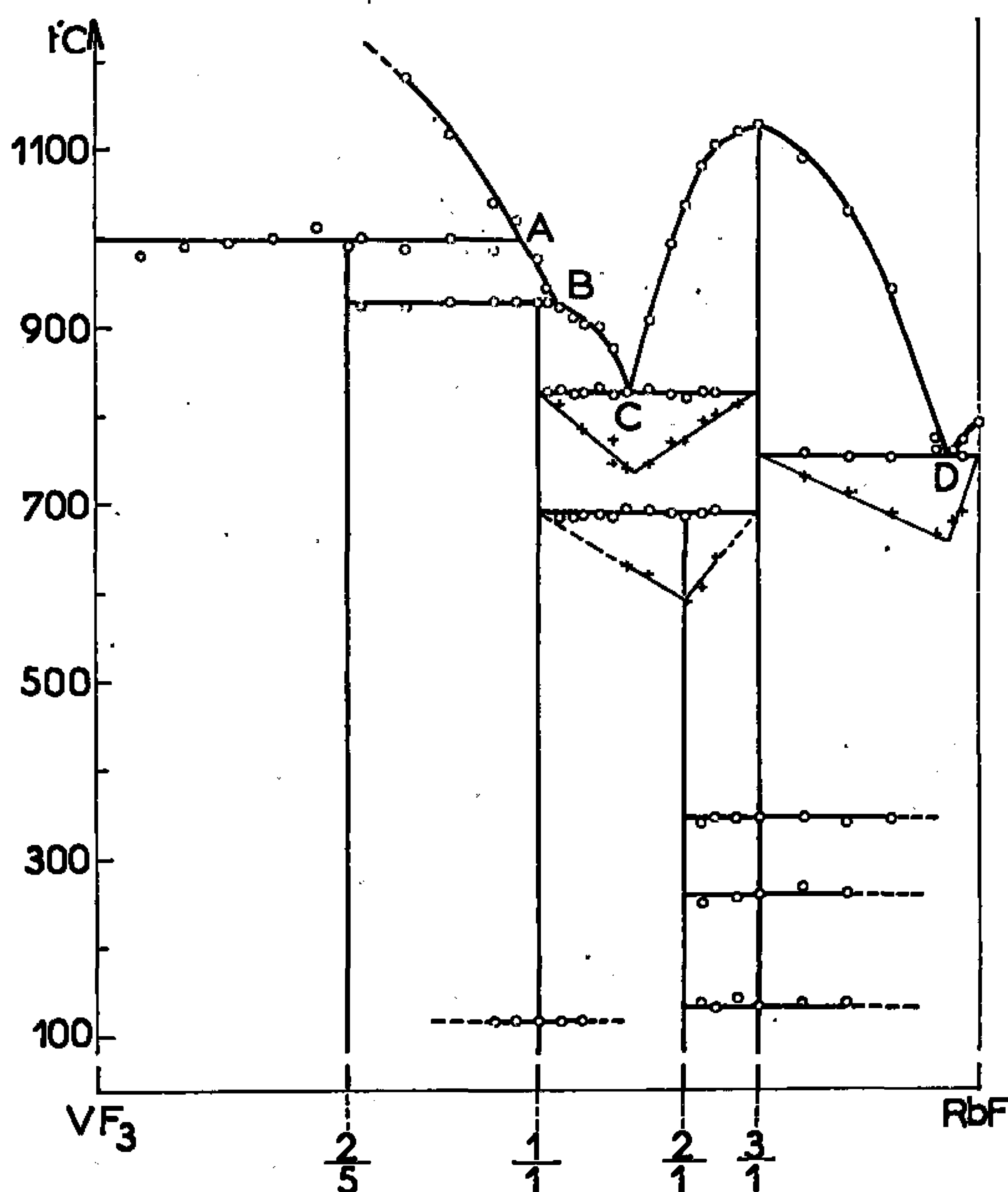
(1) P. Ruyen, G. Wilhelmi et Kreber, *Naturwis.*, 13, 1965, p. 390.
(2) M. Maurin et M. Ribes, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1876.
(3) Brauer, *Handbook of preparative Inorg. Chem.*, 1, p. 938.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système trifluorure de vanadium-fluorure de rubidium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins** et **Jean-Claude Cretenet**, présentée par M. Georges Champetier.

Quatre composés sont obtenus dans le système VF_3-RbF : $Rb_2V_6F_{17}$, $RbVF_4$, Rb_2VF_5 et Rb_3VF_6. Ils ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et diffraction X. Rb_3VF_6 est à fusion congruente (F 1128°). $Rb_2V_6F_{17}$ et $RbVF_4$ donnent une réaction péritectique respectivement à 996 et 928°. Rb_2VF_5 se décompose dans l'état solide à 690° en Rb_3VF_6 et $RbVF_4$. Trois transformations polymorphiques sont mises en évidence pour Rb_3VF_6; les spectres X et les températures de transformation sont indiqués. La forme haute température de Rb_3VF_6 est cubique faces centrées. $RbVF_4$ est dimorphe. Toutes ces phases sont nouvelles.

Les composés fluorés du vanadium trivalent ont été peu étudiés jusqu'ici Dans le cadre d'une étude systématique, nous avons examiné l'action de RbF sur VF_3. Deux composés seulement étaient connus, tous deux hydratés : $Rb_2VF_5.H_2O$ (1) et $RbVF_4.2\,H_2O$ (2).



VF_3 est préparé par déshydratation de $VF_3.3\,H_2O$ sous gaz fluorhydrique. Une molécule d'eau est éliminée à 100°, les deux autres à 150° environ, puis VF_3 est maintenu pendant plusieurs heures à 800° sous HF, ce qui permet de le purifier. Sa pureté est contrôlée en dosant le fluor par gravimétrie comme PbClF, après distillation de l'azéotrope H_2SiF_6-H_2O obtenu en attaquant l'échantillon en milieu acide perchlorique-perchlorate de sodium.

Le diagramme d'équilibre liquide solide de VF_3-RbF a été établi par analyse thermique différentielle. Nous avons utilisé les courbes d'échauffement de mélanges préalablement recuits pendant 24 h, à température fixée selon la composition de l'échantillon à analyser. Le diagramme (*fig.*) est limité, pour les liquidus, à 65 moles VF_3 % car des pertes de poids non négligeables sont constatées pour les mélanges plus riches en VF_3.

Quatre composés sont mis en évidence. Ils correspondent à l'union des deux fluorures VF_3 et RbF dans les rapports moléculaires suivants : 5/2, 1/1, 1/2 et 1/3.

TABLEAU I.

$Rb_2V_5F_{17}$ d.	I.	$RbVF_4$ α d.	I.	$RbVF_4$ β d.	I.	Rb_2VF_5 d.	I.
6,36	F	3,38	f	3,25	TF	3,75	tf
5,21	f	3,24	TF	3,18	m	3,56	tf
4,04	f	3,13	F	2,68	F	3,52	f
3,73	m	2,98	f	2,47	m	3,41	tf
3,59	f	2,68	F	2,44	m	3,31	m
3,33	tf	2,47	m	2,35	tf	3,28	m
3,22	F	2,42	m	2,32	tf	3,24	f
3,18	TF	2,34	f	2,22	tf	3,21	f
2,97	tf	2,31	m	2,06	f	3,12	m
2,81	tf	2,24	f	1,899	F	3,08	F
2,62	m	2,18	tf	1,858	m	3,04	f
2,57	tf	2,11	tf	1,642	m	2,97	m
2,32	f	2,04	f	1,635	m	2,76	m
2,29	f	2,02	f	1,599	tf	2,72	tf
2,21	f	1,995	f	1,499	tf	2,65	tf
2,15	f	1,902	m	1,374	f	2,62	tf
2,12	tf	1,896	m	1,345	tf	2,46	m
2,06	tf	1,835	F	1,330	f	2,42	f
2,02	tf	1,766	f			2,38	tf
1,975	tf	1,639	m			2,36	tf
1,868	m	1,629	f			2,34	m
1,839	m	1,624	f			2,26	m
1,792	tf	1,573	tf			2,25	f
1,650	tf	1,478	tf			2,14	m
1,609	m	1,322	f			2,08	tf

$Rb_2V_5F_{17}$ se décompose à 996° en VF_3 et liquide A (48 moles RbF %). Ce composé se forme dans l'état solide en chauffant le mélange stœchiométrique des deux fluorures à 800° pendant 24 h.

$RbVF_4$ se décompose aussi par réaction péritectique, à 928°, en donnant $Rb_2V_5F_{17}$ et le liquide B (52 moles RbF%). Une transformation polymorphique réversible se manifeste à 115°. $RbVF_4$ peut être obtenu dans l'état solide en chauffant le mélange équimoléculaire des deux fluorures à 800°.

Rb_2VF_5 se décompose dans l'état solide à 690° selon la réaction :


$$2\,Rb_2VF_5 \rightarrow Rb_3VF_6 + RbVF_4.$$

Cette réaction est endothermique. L'étude calorimétrique de l'invariant (*fig.*) confirme la formule de Rb_2VF_5. Ce composé se forme en chauffant le mélange $VF_3 + 2\ RbF$ pendant plusieurs jours au voisinage de la température de décomposition; son obtention en phase pure est difficile, il est souvent accompagné de Rb_3VF_6 et $RbVF_4$ en faible proportion. Les spectres X de $Rb_2V_5F_{17}$, Rb_2VF_5 et des deux formes de $RbVF_4$ figurent au tableau I. Les distances interréticulaires de $RbVF_4$ « haute température », noté comme forme β, ont été déterminées d'après un enregistrement effectué à 150°.

TABLEAU II.

$Rb_3VF_6\,\alpha$.		$Rb_3VF_6\,\beta$.		$Rb_3VF_6\,\gamma$.	
d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
3,57	tf	3,49	f	3,51	tf
3,51	f	3,25	f	3,46	tf
3,27	tf	3,18	TF	3,27	f
3,15	TF	3,15	F	3,18	TF
3,00	tf	2,99	f	2,98	tf
2,93	tf	2,69	tf	2,60	m
2,75	tf	2,59	m	2,51	f
2,70	f	2,55	f	2,40	f
2,57	m	2,49	f	2,36	f
2,51	f	2,36	f	2,34	tf
2,46	tf	2,34	m	2,26	m
2,41	f	2,27	F	2,25	F
2,40	tf	2,23	F	2,20	tf
2,38	tf	2,17	m	2,12	tf
2,34	f	2,13	f	2,11	f
2,32	tf	2,10	m	2,08	f
2,24	F	2,02	f	2,02	tf
2,22	m	1,894	tf	1,843	F
2,12	f	1,844	m	1,799	f
2,05	f	1,826	F	1,766	f
2,01	tf	1,792	f	1,596	m
1,991	tf	1,749	tf		
1,890	f	1,720	f		
1,826	m	1,695	f		
1,820	F	1,663	tf		

TABLEAU III.

$Rb_3VF_6\,\delta$.			
d_{mes}.	d_{calc}.	*h, k, l.*	I.
3,204	3,206	2 2 0	TF
2,729	2,734	3 1 1	f
2,618	2,618	2 2 2	m
2,266	2,267	4 0 0	F
2,085	2,080	3 3 1	tf
2,024	2,027	4 2 0	tf
1,851	1,851	4 2 2	TF
1,745	1,745	3 3 3	f
1,604	1,603	4 4 0	m
1,435	1,434	6 2 0	m
1,364	1,367	6 2 2	tf
1,310	1,308	4 4 4	f
1,271	1,270	5 5 1	f
1,214	1,212	6 4 2	m

Rb_3VF_6 fond sans décomposition à 1128°. Il donne un eutectique (C) avec $RbVF_4$ à 828° pour 60,5 moles RbF % et avec RbF à 755° pour 96,5 moles RbF % (D). Rb_3VF_6 présente trois transformations polymorphiques; toutes sont réversibles, et endothermiques dans le sens haute température. Nous les notons comme suit :



$$Rb_3VF_6\,\alpha \overset{130^\circ}{\rightleftharpoons} \beta \overset{258^\circ}{\rightleftharpoons} \gamma \overset{345^\circ}{\rightleftharpoons} \delta.$$

Les spectres X des formes α, β, et γ sont rapportés dans le tableau II. Les spectres X de β et γ ont été effectués respectivement à 150 et 300°.

Rb_3VF_6 δ est cubique faces centrées. Son spectre X figure dans le tableau III. A 400° son paramètre est :

$$a = 9{,}07 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(¹) R. PIRANI, *Gazz. Chim. ital.*, 62, 1932, p. 380.
(²) W. LIEBE, E. WEISE et W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 311, 1961, p. 281.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions acidocatalysées dans les systèmes polycycliques. Migration du méthyle 19 de 10 β en 9 β dans un stéroïde.* Note de MM. **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie, **Claude Monneret**, **Qui Khuong-Huu** et **Robert Goutarel.**

Il est possible, en fonction du réactif et aussi de groupes « pièges » convenablement placés sur la molécule, d'orienter le déroulement des transpositions acidocatalysées dans les systèmes polycycliques. Le traitement, dans l'acide sulfurique pur et glacé, d'un stéroïde comportant une double liaison en position 13.14 et une fonction cétone en 3, aboutit à une transposition de cette double liaison qui se conjugue, en 4, à la fonction cétone, alors que le méthyle 19 migre de 10 β en 9 β.

Bien que les transpositions acidocatalysées aient été très étudiées en série triterpénique, ce n'est que récemment qu'il a été possible de réaliser, en série stéroïdique, des réactions du même type mettant en jeu, successivement, tous les hydrogènes et les méthyles de l' « épine dorsale » de ces systèmes polycycliques et permettant de transférer des groupements fonctionnels d'une extrémité de la molécule à l'autre. Ces réactions sont réalisées à partir de stéroïdes comportant, soit une double liaison, en présence d'acide fluorhydrique (1) ou sulfurique (2), soit différentes fonctions, en présence d'un acide de Lewis [(3), (4)].

L'étude de la transposition, en milieu acide, de la conessine et, d'une manière plus générale, d'amino-3-Δ^5 stéroïdes a mis en évidence quelques notions essentielles concernant le rôle joué par le réactif et par la nature du substrat mis en réaction.

Dans les conditions très strictes de la transposition de Westphalen [alloconessine (5)], dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, le cation initial, formé à partir d'une fonction alcool tertiaire en 5, ne donne lieu qu'à une transposition limitée qui se traduit par une migration du méthyle 19 de 10 en 5 β, accompagnée d'une stabilisation par formation d'une double liaison en 10.9 à proximité immédiate du méthyle transposé.

Le mélange sulfo-acétique (néoconessine et novoconessine (6) se comporte comme un réactif nucléophile conduisant à des dérivés de substitution intermédiaires susceptibles de modifier considérablement l'évolution de la réaction, en provoquant, notamment, la transposition d'autres éléments que les méthyles et les hydrogènes et conduisant à une modification de la structure polycyclique.

L'acide sulfurique pur et glacé [isoconessine (7)] produit une protonation de la double liaison qui détermine une migration, de proche en proche,

des méthyles et hydrogènes de l' « épine dorsale » du stéroïde et aboutit à un produit qu'on doit considérer comme thermodynamiquement le plus stable.

Dans ce dernier cas, la stabilisation du cation dans le produit final est liée à différents facteurs dépendant de la stéréochimie du produit initial ainsi qu'à la présence de différents groupements propres à assurer cette stabilisation. Lorsque rien ne s'y oppose, la migration est « concertée », mais il est connu que, si aucun élément de la molécule n'intervient dans la stabilisation de la charge initialement formée, la double liaison est répartie à différents endroits de la molécule, le produit final étant un mélange ([8]). Dans la transposition de la conessine en isoconessine ([7]), celle-ci ne peut être entièrement concertée et l'isoconessine présente une conformation A/B *cis* résultant de l'encombrement apporté par le groupe diméthylamino-3 β de la conessine. D'autre part, la stabilisation aboutit à une double liaison en 8.9 dont la position est définitive.

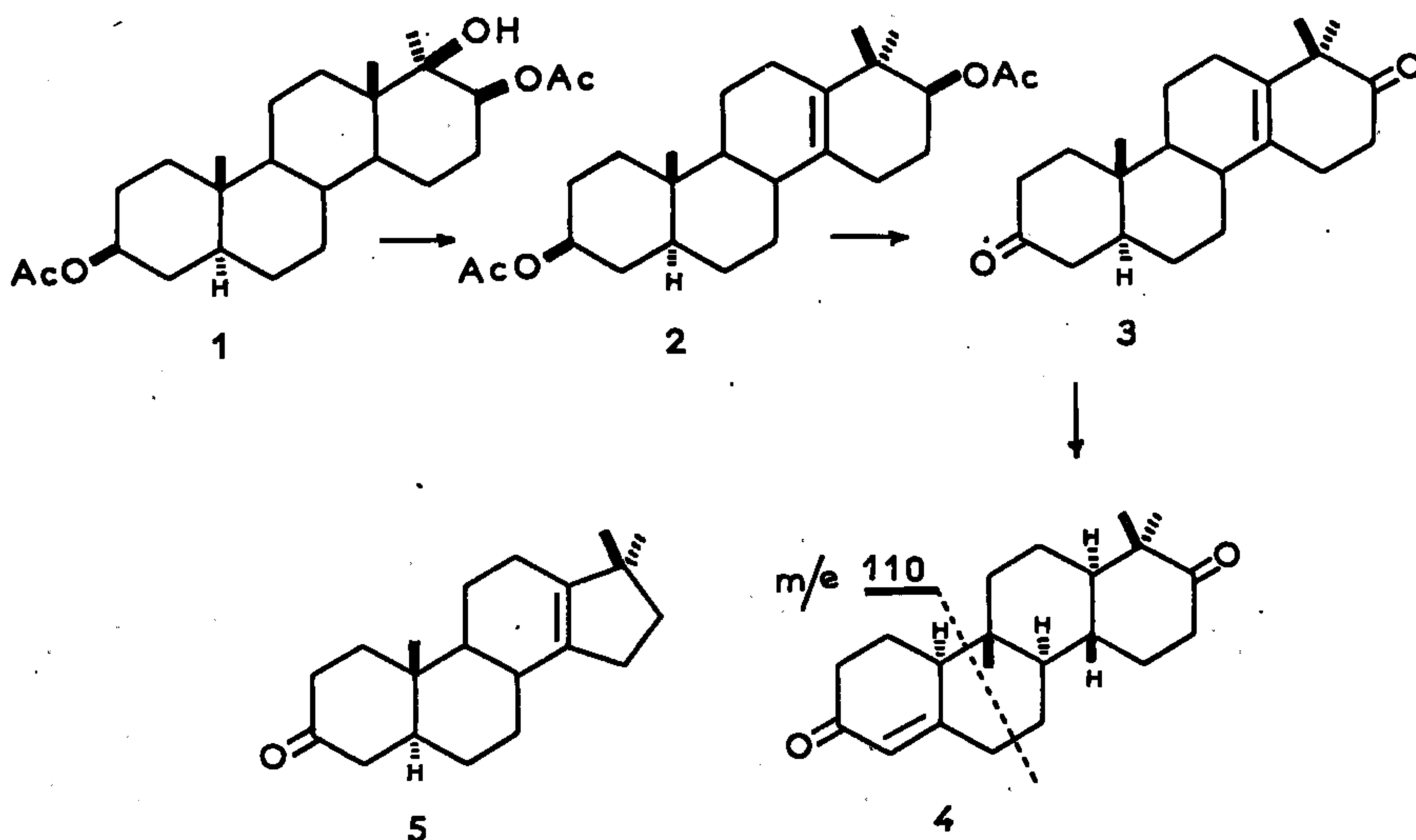
Le rôle de ces facteurs a été confirmé dans l'étude de la transposition, dans l'acide sulfurique, des deux amino-3 prégnène-5 one-20 ([2]). Dans ces deux cas, là transposition est totale et la stabilisation est assurée par une double liaison conjuguée à la fonction cétone en 20. La transposition est concertée dans le cas du dérivé amino-3 α alors que celle du dérivé amino-3 β présente les mêmes caractéristiques que celle de la conessine, le produit final ayant une conformation A/B *cis*.

Il apparaît donc possible de prévoir le déroulement de la transposition d'un stéroïde, en fonction du réactif acide et aussi de groupements fonctionnels divers qui influeront sur ce déroulement et assureront la stabilisation du produit final. Ces groupements qui constituent de « véritables pièges » peuvent être : une fonction cétone déterminant une conjugaison ([2]), une cétone conjuguée conduisant à une aromatisation de cycle ([9]), une fonction alcool se transformant en cétone ([1]), un groupe acide particulièrement orienté aboutissant à une fonction lactone ([10]), etc.

Une application de ces différentes données a permis de réaliser une transposition avec migration du méthyle 19 d'un stéroïde de 10 β en 9 β. Cette dernière position est particulièrement importante car elle est celle de dérivés naturels connus sous le nom de cucurbitacines [([9]), ([10])].

L'hydroxy-17 *a*β diacétoxy-3 β, 17 β méthyl-17 *a*α D-homo androstane-5 α (1), a été obtenu par dégradation de l'alcaloïde dictyolucidine ([11]) et par synthèse partielle à partir de l'hydroxy-18 α prégnènolone, La transposition, dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, *selon Westphalen*, est limitée et conduit au dérivé (2), comportant une double liaison tétrasubstituée 13.14, $C_{25}H_{38}O_4$, F 171° (éthanol). $[\alpha]_D$ —76° (chloroforme) ([12]). Par saponification des groupes acétyles et oxydation (acétone, réactif sulfochromique), on obtient la dicétone (3), $C_{21}H_{30}O_2$, F 148° (acétone), $[\alpha]_D$ — 187° (chloroforme).

La dicétone (3), dissoute dans l'*acide sulfurique pur et glacé*, conduit au dérivé transposé (4), $C_{21}H_{30}O_2$, F 203° (acétone), $[\alpha]_D$ —69° (chloroforme); spectre ultraviolet, λ_{max} 244 nm, ε 18 700 (éthanol); spectre de masse, pic de base à *m/e* 110; spectre de R. M. N., singulets à τ 8,95 (deux méthyles en 17 *a*) et τ 9,20 (méthyle 19), singulet légèrement dédoublé du proton éthylénique en 4 à τ 4,11; courbe d'absorption dichroïque circulaire (dioxanne), Δε — 0,15, + 1,48, + 1,98, + 1,65, + 0,65, λ 282, 321, 332, 346, 360 nm, compatible avec la stéréochimie indiquée en (4).



Il est intéressant de comparer ce résultat à celui obtenu à partir du dérivé (5) comportant une double liaison dans la même position que (3), mais à la jonction d'un cycle hexatomique et d'un cycle pentatomique. Cette double liaison apparaît comme particulièrement stable et n'a aucune tendance à migrer en solution sulfurique. Il est donc possible d'envisager, en plus des facteurs cités ci-dessus et qui orientent la transposition, d'autres facteurs plus subtils qui apparaissent liés aux notions du rôle des angles dièdres dans la transmission conformationnelle, telles qu'elles ont été établies par Bucourt [13].

(1) J.-C. Jacquesy, J. Levisalles et J. Wagnon, *Chemical Comm.*, 1967, p. 25.

(2) F. Frappier, Q. Khuong-Huu, F. X. Jarreau, J. Hannart et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1707.

(3) J. W. Blunt, M. P. Hartshorn et D. N. Kirk, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2125.

(4) M. Fétizon et P. Foy, *Chemical Comm.*, 1967, p. 1005.

(5) M.-M. Janot, Ph. Devissaguet, M. Païs, Q. Khuong-Huu, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4318; *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1073.

(6) M.-M. Janot, Ph. Devissaguet, M. Païs, Q. Khuong-Huu, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4567; *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4375.

(7) M.-M. JANOT, PH. DEVISSAGUET, M. PAÏS, Q. KHUONG-HUU, F. X. JARREAU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4323.

(8) L. MAMLOK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3827.

(9) J. W. APSIMON et R. R. KING, *Chemical Comm.*, 1967, p. 1214.

(10) R. MASSY-WESTROP, Communication particulière.

(11) M.-M. JANOT, C. MONNERET, X. MONSEUR, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3472.

(12) Les produits décrits donnent des analyses élémentaires conformes à la structure proposée.

(13) R. BUCOURT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1983; 1963, p. 1262; 1964, p. 2080; R. BUCOURT et D. HAINAUT, *Ibid.*, 1965, p. 1366.

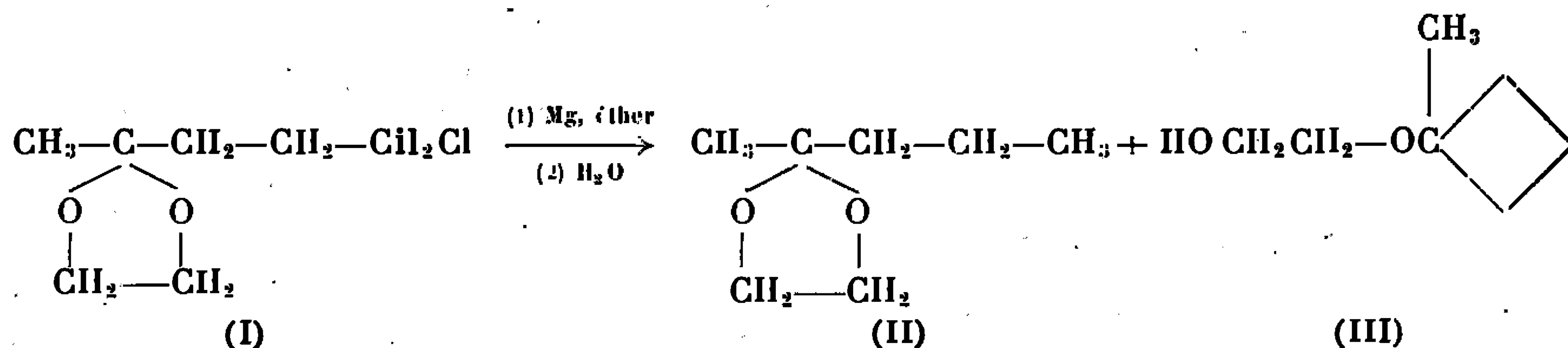
(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
Groupe des Laboratoires du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du magnésium sur les cétones γ et δ halogénées; synthèse de cyclanols.* Note (*) de MM. **Yves Leroux** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

La réaction du magnésium amalgamé sur les cétones γ et δ bromées conduit, en milieu THF, respectivement aux cyclanols en C_4 et C_5.

La réaction du magnésium sur les cétals de cétones γ et δ halogénées a été plusieurs fois décrite. Son orientation dépend de la nature du solvant.

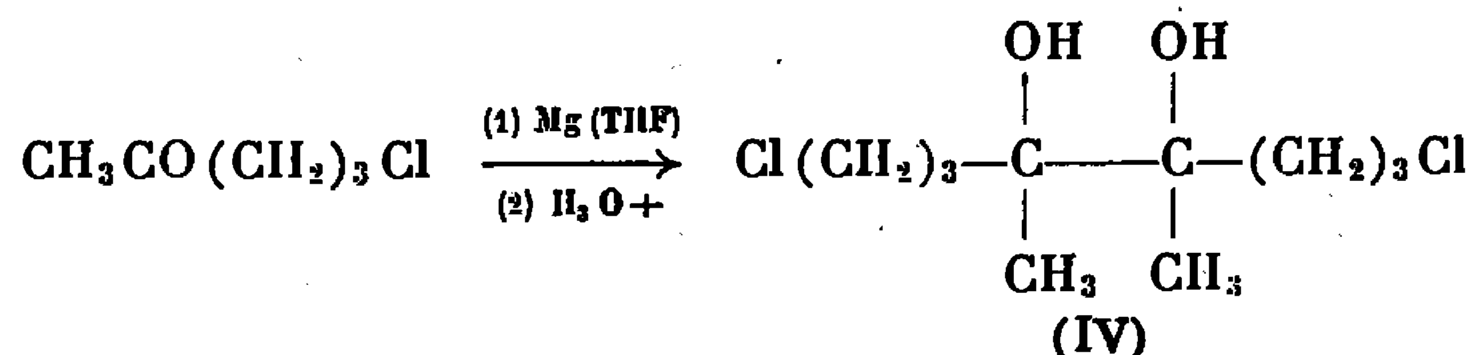
En milieu éther, le taux du magnésien formé est faible, car il se produit principalement une élimination intramoléculaire. C'est ainsi qu'à partir du γ-chloropropyl-2 méthyl-2 dioxolane-1.3 (I) on obtient, après hydrolyse, un mélange formé du méthyl-2 propyl-2 dioxolane-1.3 (II) et d'un monoéther du glycol et du méthyl-1 cyclobutanol-1 (III) ([1]).



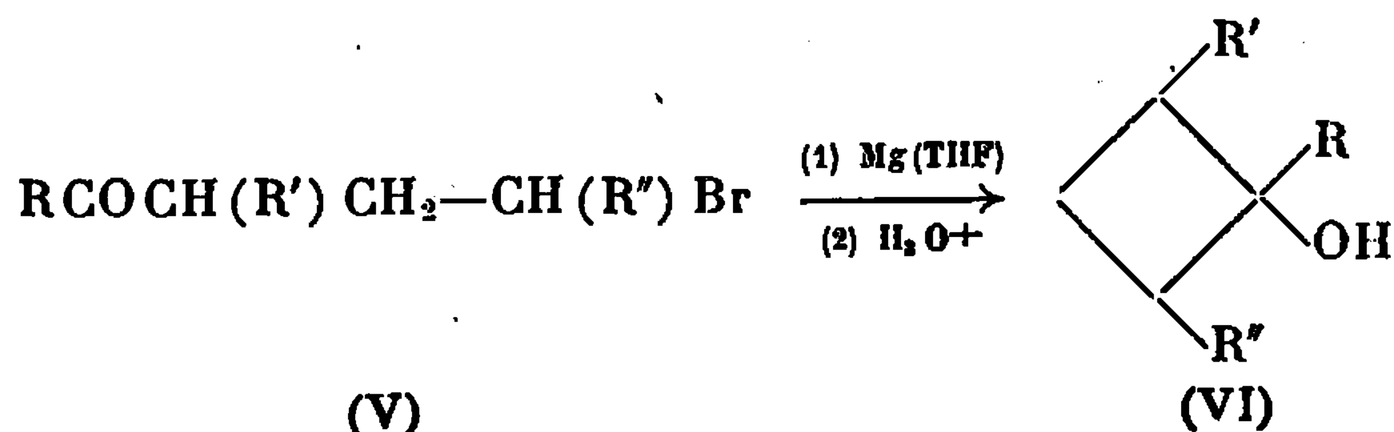
Par contre, en milieu THF, la formation du magnésien est prépondérante car, après hydrolyse, on isole (II) avec un rendement de 80 % ([2]). Il en est de même avec les cétals de cétones γ bromées ([3]).

Il était intéressant de reprendre l'étude de ces réactions en laissant cette fois le groupe carbonyle libre. L'expérience nous a montré que, dans un même solvant (THF), les résultats varient avec la nature de l'halogène.

a. Cétones γ halogénées. — Les cétones γ chlorées, traitées par le magnésium amalgamé, conduisent surtout aux pinacols de duplication (IV).



Les cétones γ bromées (V), plus réactives, permettent un contrôle plus aisé de la réaction. Celle-ci, conduite vers 25°C, mène alors à des cyclobutanols (VI) selon un mécanisme intramoléculaire :



Le tableau I donne quelques résultats obtenus selon cette méthode.

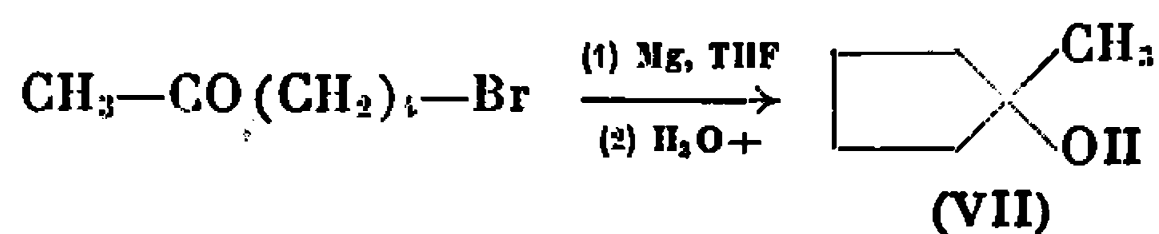
TABLEAU I.

Essai n°	Cétones γ bromées. R.	R'.	R".	Température de réaction (°C).	Rdt (%).	Phényl-uréthane (F°C).
1.......	CH_3	H	H	20–25	60	140
2.......	CH_3	CH_3	H	30	30	110
3.......	CH_3	C_2H_5	H	26	45	81
4.......	CH_3	H	CH_3	29	25	110
5.......	C_2H_5	H	H	28	45	125
6.......	C_3H_7	H	H	28	40	99
7.......	C_4H_9	H	H	28	45	95
8.......	C_5H_{11}	H	H	28	45	74

Remarque. — Les alcools obtenus dans les essais 2 et 4 sont identiques. Seule leur stéréochimie est différente. Ainsi, l'alcool obtenu dans l'essai 2 est un mélange contenant approximativement 60 % de l'isomère *cis* (les deux groupes méthyles étant placés du même côté du plan du cycle) et 40 % de l'isomère *trans*. Par contre, celui correspondant à l'essai 4 est l'isomère *cis* pratiquement pur.

Ces résultats ont pu être établis par comparaison en CPV avec des échantillons authentiques ([3]). L'hydroboration du diméthyl-1.2 cyclobutène fournit un mélange des deux alcools (90 %, 10 %) où l'isomère le plus abondant a la structure *cis* d'après la stéréochimie connue de l'hydroboration ([4]). La réaction de l'iodure de méthyl-magnésium sur la méthyl-2 cyclobutanone conduit au mélange de ces mêmes alcools (15 %, 85 %) où l'isomère *trans* est prépondérant.

b. Cétones δ halogénées. — Nous avons étendu la réaction précédente aux cétones δ bromées. Ainsi, la bromo-1 hexanone-5 fournit avec 65 % de rendement le méthyl-1 cyclopentanol-1 (VII) déjà préparé par N. Zelinsky et A. Moser ([5]) selon une méthode analogue à partir de la iodo-1 hexanone-5.

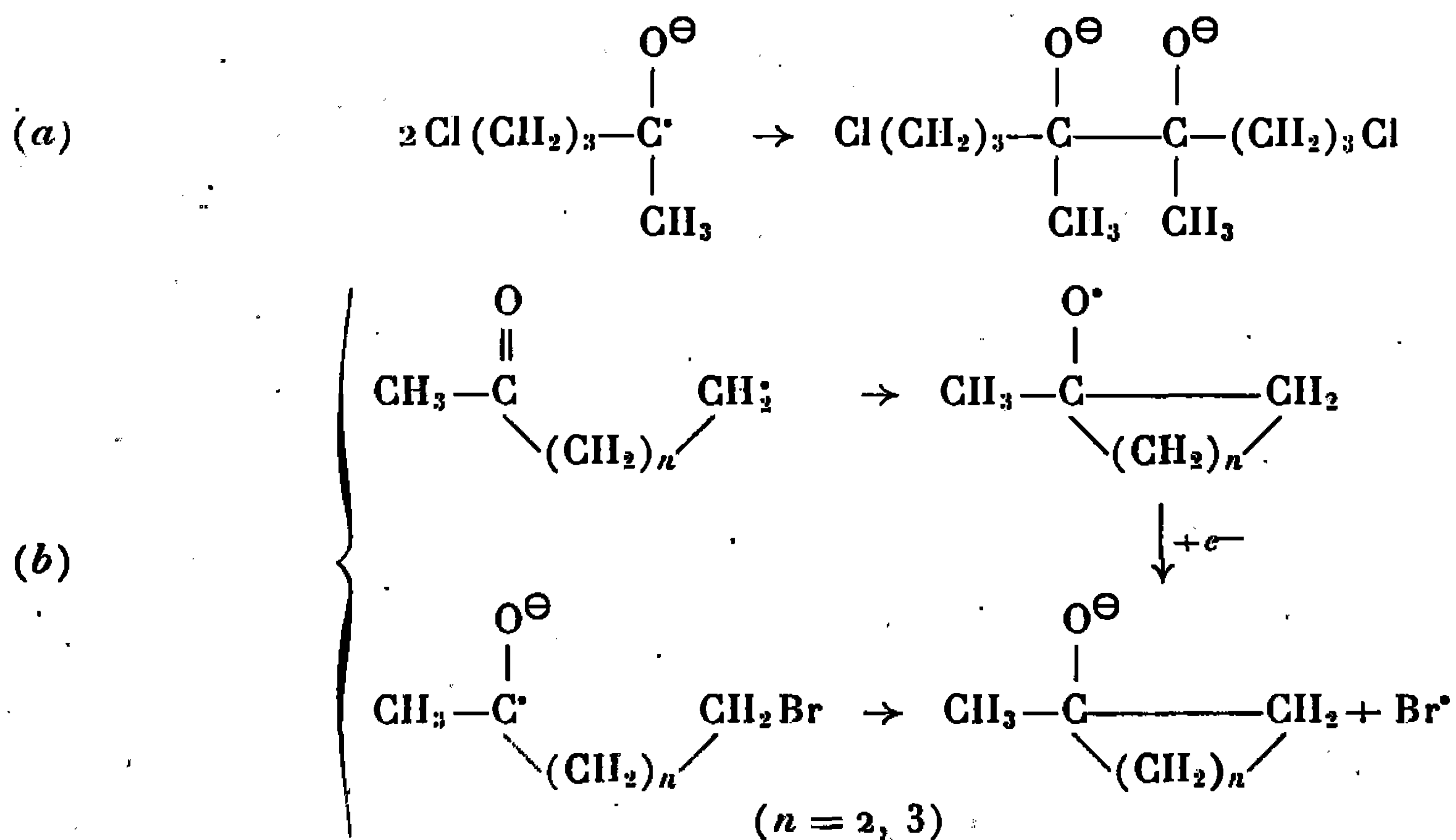


Cette synthèse de cyclanols avait déjà été tentée par H. O. House et coll. ([6]) avec des résultats peu encourageants. Ainsi, la chloro-1 heptanone-6 ne donne que 7 % de méthyl-1 cyclohexanol-1 par action du lithium dans l'ammoniac liquide. Les rendements sont toutefois meilleurs avec le sodium-phénanthrène dans le diméthoxy-1.2 éthane. Ainsi, la chloro-1 hexanone-5 fournit 33 % de (VII) dans ces conditions.

A côté des cyclanols, nous avons aussi observé la formation d'une certaine quantité de pinacol ainsi que de la cétone non bromée. On peut donc

raisonnablement supposer qu'il se fait une rupture radicalaire de la liaison C-halogène et une réduction du groupe carbonyle en un anion radical.

Dans ces conditions, avec les cétones chlorées on aurait principalement la réaction (*a*) et avec les cétones bromées les réactions (*b*).



De telles cyclisations par intervention d'ions radicaux ont déjà été invoquées dans la réduction cyclisante des cétones δ acétyléniques par G. Stork et coll. ([7]).

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) C. Feugeas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.

(2) H. Normant et C. Feugeas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 423.

(3) H. O. House et J. W. Blaker, *J. Org. Chem.*, 1958, p. 334.

(4) M. Julia, R. Guégan, Y. Noël et Tchen Song Yu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4222.

(5) N. Zelinsky et A. Moser, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 2684.

(6) H. O. House, J. J. Riehl et C. G. Pitt, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 650.

(7) G. Stork, S. Malhotra, H. Thompson, M. Uchibayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1148.

(8) Dus à M. Yves Noël.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de monobromhydrines de γ-glycols acétyléniques.* Note (*) de MM. **Pierre Perriot** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Georges Champetier.

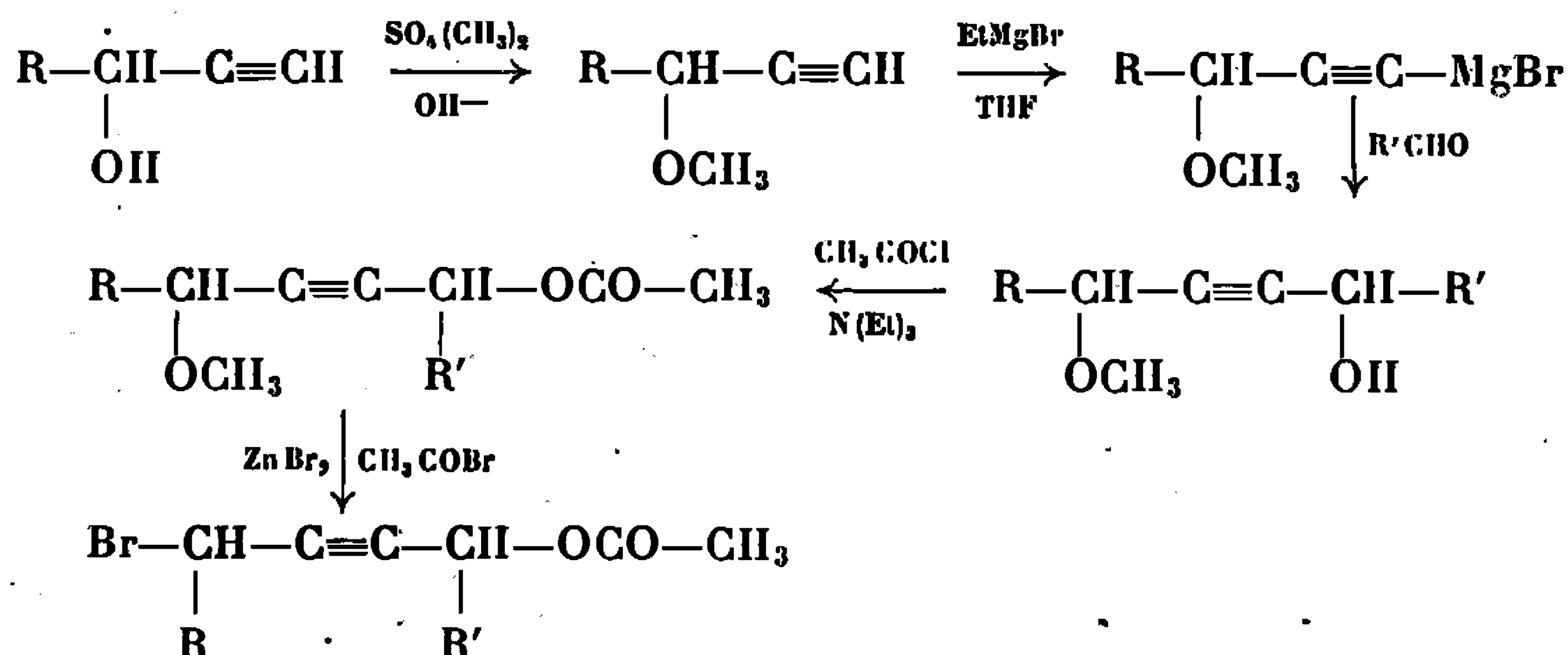
Opposés aux esters du type Br—C—C≡C—C—OCO—R, les magnésiens des alcynes vrais se montrent réactifs uniquement vis-à-vis de la fonction ester. Une série de bromhydrines du type Br—C—C≡C—C—OH a pu être ainsi obtenue.

A notre connaissance la littérature ne mentionne que peu d'exemples de monohalohydrines de γ-glycols acétyléniques. C'est Dupont, Dulou et Lefebvre [1] qui, en soumettant le butyne-diol-1.4 à l'action du chlorure de thionyle, décrivirent le premier terme, le chloro 4-butyne-2 ol-1 $ClCH_2-C\equiv C-CH_2OH$; la formation concurrente du dérivé di-halogéné ne peut être évitée. Un traitement ultérieur de cette chlorhydrine par le bromure de sodium a permis à Bailey et Fujirawa [2] de synthétiser la monobromhydrine $BrCH_2-C\equiv C-CH_2OH$. Par contre l'éthérification des glycols homologues ne paraît pas à ce jour avoir fait l'objet d'étude systématique.

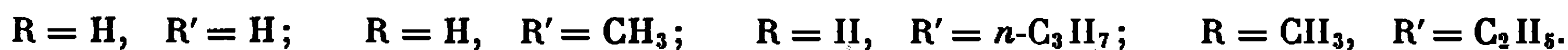
Nous avons suivi une voie tout à fait différente. Dans une Note précédente [3] nous avons décrit une méthode générale de synthèse des esters du type Br—C—C≡C—C—OCO—R. Un tel composé présente deux fonctions actives vis-à-vis des organométalliques. Dans le cadre d'une étude générale des propriétés de ces bromesters acétyléniques, nous avons été amenés à envisager le cas du magnésien d'un alcyne vrai R—C≡C-MgBr.

Si l'on oppose un bromester Br—C—C≡C—C—OCO—CH_3 à un large excès de magnésien R—C≡C—MgBr, seule la fonction ester entre en jeu. A côté de l'alcool tertiaire normalement attendu, nous obtenons la bromhydrine Br—C—C≡C—C—OH. La substitution du brome paraît ne pas s'effectuer dans ce cas, alors qu'elle était prépondérante lors de l'action du bromure d'éthyle magnésium [3]. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer ce procédé à la synthèse de quelques bromhydrines dont l'accès à partir des glycols correspondants semblait, *a priori*, problématique.

PRÉPARATION DES BROMESTERS. — Rappelons l'enchaînement réactionnel permettant la synthèse des bromesters utilisés.



Nous avons envisagé les différents cas suivants :


R = H, R' = H; R = H, R' = CH_3; R = H, R' = n-C_3H_7; R = CH_3, R' = C_2H_5.

La méthylation de l'alcool propargylique [4] a pu être transposée au cas de l'alcool secondaire $CH_3—CH(OH)—C\equiv CH$. La coupure de la liaison éther-oxyde par le bromure d'acétyle en présence de bromure de zinc [5] s'est avérée tout à fait généralisable à ce type de composés. Le rendement final, par rapport à l'alcool initial, reste supérieur à 50 %,

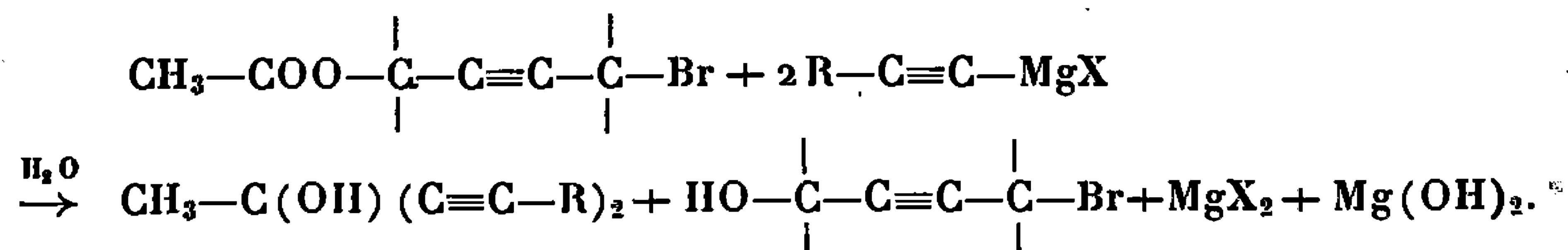
TABLEAU I.

	É (°C/mmHg).	n_D^{23}.	d_4^{23}.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Calculé %. C.	Calculé %. H.
Éther-oxyde :							
$CH_3O—CH(CH_3)—C\equiv CH$	70/760	1,396	0,809	71,42	9,69	71,39	9,59
Éthers-alcools :							
$CH_3O—CH_2—C\equiv C—CH_2OH$	96/12	1,459	1,029	59,69	8,28	59,98	8,05
$CH_3O—CH_2—C\equiv C—CH(OH)—C_3H_7$	114/12	1,455	0,948	64,99	8,85	67,57	9,93
$CH_3O—CH(CH_3)—C\equiv C—CH(OH)—C_2H_5$	103/12	1,448	0,942	67,32	9,78	67,57	9,93
Éthers-esters :							
$CH_3O—CH_2—C\equiv C—CH_2—OCO—CH_3$	96/12	1,445	1,045	59,37	7,24	59,14	7,09
$CH_3O—CH_2—C\equiv C—CH(C_3H_7)—OCO—CH_3$	114/12	1,446	0,968	65,37	8,51	65,19	8,75
$CH_3O—CH(CH_3)—C\equiv C—CH(C_2H_5)—OCO—CH_3$	104/12	1,438	0,960	65,24	8,76	65,19	8,75
Bromesters :							
$BrCH_2—C\equiv C—CH_2—OCO—CH_3$	113/12	1,501	1,478	38,02	3,79	37,72	3,69
$BrCH_2—C\equiv C—CH(C_3H_7)—OCO—CH_3$	126/12	1,487	1,334	45,46	5,75	46,36	5,62
$BrCH(CH_3)—C\equiv C—CH(C_2H_5)—OCO—CH_3$	110/12	1,484	1,283	45,90	5,89	46,36	5,62

ceci pour les différents exemples traités. Au cours de ces synthèses nous avons obtenu divers produits qui, sauf un, ne sont pas encore décrits à notre connaissance; leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

Signalons que le méthoxy-4 butyne-2 ol-1 peut également être obtenu par méthylation du butyne-diol-1.4 au moyen du sulfate de méthyle en milieu alcalin ([6]).

Préparation des bromhydrines. — Envisagée globalement la réaction peut être schématisée ainsi :



Il faut choisir un alcyne tel que l'alcool tertiaire obtenu ait un point d'ébullition éloigné de celui de la bromhydrine attendue. Dans le cas présent l'heptyne-1 s'est avéré convenable et les rendements en bromhydrines sont de l'ordre de 80 %. Les spectres infrarouges de ces produits montrent une très forte bande —OH alors que la bande ester du produit initial est absente. Nos résultats sont condensés dans le tableau II.

Tableau II.

Bromhydrines du type Br—CH(R)—C≡CH(R')—OH.

R.	R'.	É. (°C/mmHg).	n_D^{23}.	d_4^{23}.	Calculé %. C.	H.	Br.	Trouvé %. C.	H.	Br.
H	H	61/0,1	1,536	1,572	32,24	3,38	53,64	32,70	3,58	53,24
H	CH_3	103/12	1,523	1,588	36,83	4,33	49,02	37,23	4,40	48,80
H	n-C_3H_7	122/12	1,507	1,377	43,99	5,80	41,82	44,32	5,84	41,72
CH_3	C_2H_5	109/12	1,509	1,378	43,99	5,80	41,82	43,47	6,03	42,18

On aurait pu craindre au cours de la distillation des bromhydrines du type $BrCH_2$—C≡C—CH(OH)—R une *trans*-éthérification conduisant à CH_2OH—C≡C—CHBr—R. Nous avons vérifié sur un exemple (R = CH_3) que cette dernière bromhydrine ([7]) est différente de celle que nous avons décrite.

Les bromhydrines homologues du bromo-4 butyne-2 ol-1 doivent constituer d'excellents intermédiaires en chimie organique. On peut notamment envisager la préparation d'alcools alléniques divers par la méthode mise au point par M. Andrac ([8]) et reprise ultérieurement par S. Gelin, R. Gelin et M. Albrand ([9]). Nos expériences se poursuivent dans ce sens.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) Dupont, Dulou et Lefebvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 816.
([2]) W. J. Bailey et Ed. Fujirawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 165-166.
([3]) M. Gaudemar et P. Perriot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1492.

([4]) W. Reppe et coll., *Ann. Chem.*, 596, 1955, p. 1.
([5]) R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3909.
([6]) I. Ichikizaki, Ching Chun Yao, Yutaka et Yoshikiko Hasebe, *Bull. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 80-83.
([7]) Y. Frangin, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle* (en préparation).
([8]) M. Andrac, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 306.
([9]) S. Gelin, R. Gelin et M. Albrand, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1183.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la synthèse d'alcools tertiaires cyclaniques et terpéniques, par condensation des organolithiens sur les cétones correspondantes.* Note (*) de M. **Robert Pallaud** et Mme **Jacqueline Pleau**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans ce travail, les auteurs ont étudié l'obtention d'alcools tertiaires par action d'organolithiens sur les cétones cyclaniques et terpéniques.

Au cours de recherches entreprises sur des composés dérivés de la pulégone et de la menthone, Savard et Sayazeff [1] ont utilisé l'action des organomagnésiens pour obtenir des alcools tertiaires.

A notre connaissance, l'utilisation des organolithiens ne semble pas avoir retenu l'attention des auteurs. Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité d'obtenir des alcools tertiaires à partir des cétones suivantes : cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, menthone, pulégone, fenchone, en employant les organolithiens suivants : éthyl-, propyl-, isobutyl-, butyl-, phényl-lithium.

Mode opératoire général. — Les organolithiens sont préparés par la méthode habituelle, métallation directe du dérivé halogéné, en solution éthérée anhydre par le lithium finement divisé; la température étant maintenue au voisinage de 0°, on effectue avec précaution l'addition de la cétone. Dès que le dégagement gazeux cesse, on chauffe pendant 1 h environ, au voisinage de l'ébullition pour achever la réaction. Après avoir hydrolysé le mélange par une solution aqueuse froide de chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée, puis le solvant d'extraction est éliminé par distillation et le résidu est soumis à une distillation fractionnée à l'aide d'une colonne à bande tournante. Les produits obtenus ont été caractérisés par leurs constantes physicochimiques, leur microanalyse et leur spectre d'absorption dans l'infrarouge. Nous avons obtenu les composés suivants :

1. *Le cyclopentyl-éthyl-1 carbinol-1* à partir de l'éthyl-lithium liquide incolore, Rdt 21 %. Litt. $É_{760}$ 152°; tr. $É_{17}$ 49°. Analyse : $C_7H_{14}O$, calculé %, C 73,63; H 12,3; O 14,01; trouvé %, C 73,38; H 12,01; O 14,10.

2. *Le cyclopentyl-propyl-1 carbinol-1* à partir du propyl-lithium avec un rendement de 11 % seulement; liquide incolore. Litt. $É_{760}$ 173°, $É_{17}$ 118°. Analyse : $C_8H_{16}O$, calculé %, C 74,94; H 19,58; O 12,48; trouvé %, C 75,31; H 19,49; O 12,37.

3. *Le cyclopentyl-butyl-1 carbinol-1* à partir du butyl-lithium avec un rendement de 10 % seulement; liquide incolore. Litt. $É_{700}$ 196°, $É_{17}$ 140°. Analyse : $C_9H_{18}O$, calculé %, C 75,99; H 12,76; O 11,26; trouvé %, C 76,81; H 12,38; O 11,38.

4. *Le cyclopentyl-isobutyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'isobutyl-lithium avec un rendement de 15 %; liquide incolore. Tr. $É_{22}$ 120°. Analyse : $C_9H_{18}O$; calculé %, C 75,99; H 12,76; O 11,26; trouvé %, C 76,52; H 12,45; O 11,12.

5. *Le cyclopentyl-phényl*-1 *carbinol*-1 à partir du phényl-lithium avec un rendement de 45 %. Tr. $É_{20}$ 137. Analyse : $C_{11}H_{14}O$, calculé %, C 81,44; H 8,70; O 9,86; trouvé %, C 79,75; H 8,75; O 10,04.

6. *Le cyclohexyl-éthyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'éthyl-lithium avec un rendement de 19 %. Tr. $É_{15}$ 141°. Analyse : $C_8H_{16}O$, calculé %, C 74,94; H 12,58; O 12,48; trouvé %, C 75,38; H 12,05; O 12,2.

7. *Le cyclohexyl-propyl*-1 *carbinol*-1 à partir du propyl-lithium avec un rendement de 19 %. Litt. $É_{20}$ 85°; tr. $É_{10}$ 96°. Analyse : $C_9H_{18}O$, calculé %, C 75,99; H 12,76; O 11,25; trouvé %, C 76,15; H 12,35; O 11,17.

8. *Le cyclohexyl-butyl*-1 *carbinol*-1 à partir du butyl-lithium avec un rendement de 31 %. Tr. $É_{17}$ 107°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,86; H 12,90; O 10,24; trouvé %, C 76,51; H 12,67; O 10,75.

9. *Le cyclohexyl-isobutyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'isobutyl-lithium avec un rendement de 25 %. Litt. $É_{20}$ 102°; tr. $É_{15}$ 95°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,86; H 12,90; O 10,24; trouvé %, C 76,00; H 12,49; O 11,27.

10. *Le cyclohexyl-phényl*-1 *carbinol*-1 à partir du phényl-lithium avec un rendement de 60 %. Litt. $É_{20}$ 153°; tr. $É_{15}$ 141-143°. Analyse : $C_{12}H_{16}O$, calculé %, C 81,77; H 9,15; O 8,98; trouvé %, C 81,55; H 9,33; O 9,70.

11. *Le cycloheptyl-éthyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'éthyl-lithium avec un rendement de 25 %. Tr. $É_{15}$ 97°. Analyse : $C_9H_{18}O$, calculé %, C 75,99; H 12,76; O 11,25; trouvé %, C 75,82; H 12,85; O 11,52.

12. *Le cycloheptyl-propyl*-1 *carbinol*-1 à partir du propyl-lithium avec un rendement de 26 %. Tr. $É_{16}$ 120°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,86; H 12,90; O 10,24; trouvé %, C 76,72; H 13,05; O 10,32.

13. *Le cycloheptyl-butyl*-1 *carbinol*-1 à partir du butyl-lithium avec un rendement de 35 %. Litt. $É_{15}$ 125°; tr. $É_{15}$ 126°. Analyse : $C_{11}H_{22}O$, calculé %, C 77,58; H 13,02; O 9,40; trouvé %, C 77,37; H 13,36; O 9,53.

14. *Le cycloheptyl-isobutyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'isobutyl-lithium avec un rendement de 21 %. Tr. $É_{10}$ 120°. Analyse : $C_{11}H_{22}O$, calculé %, C 77,58; H 13,02; H 13,02; O 9,40; trouvé %, C 77,65; H 12,85; O 9,38.

15. *Le cycloheptyl-phényl*-1 *carbinol*-1 à partir du phényl-lithium avec un rendement de 45 %. Litt. $É_0$ 131°; tr. $É_7$ 135°. Analyse : $C_{13}H_{18}O$, calculé %, C 82,06; H 9,54; O 8,41; trouvé %, C 81,92; H 9,72; O 8,35.

16. *Le pulényl-éthyl*-1 *carbinol*-1 à partir de l'éthyl-lithium avec un rendement de 33 %. Litt $É_{14}$ 96-97°; tr. $É_{15}$ 94°. Analyse $C_{12}H_{22}O$, calculé %, C 79,06; H 12,16; O 8,78; trouvé %, C 79,16; H 11,26; O 9,71.

17. *Le pulényl-propyl*-1 *carbinol*-1 à partir du propyl-lithium avec un rendement de 39 %. Litt. $É_2$ 91-92°; tr. $É_3$ 95°. Analyse : $C_{13}H_{24}O$, calculé %, C 79,53; H 12,32; O 8,15; trouvé %, C 79,40; H 12,30: O 8,40.

18. *Le pulényl-butyl-1 carbinol-1* à partir du butyl-lithium avec un rendement de 29 %. Litt. $É_4$ 106°; tr. $É_{13}$ 130°. Analyse : $C_{14}H_{26}O$, calculé %, C 79,93; H 12,46; O 7,61; trouvé %, C 79,46; H 12,76; O 7,89.

19. *Le pulényl-phényl-1 carbinol-1* à partir du phényl-lithium avec un rendement de 25 %. Litt. $É_3$ 138°; tr. $É_3$ 138°. Analyse : $C_{16}H_{22}O$, calculé %, C 83,43; H 9,63; O 6,95; trouvé %, C 83,49; H 9,71; O 6,48.

20. *Le menthyl-éthyl-1 carbinol-1* à partir de l'éthyl-lithium avec un rendement de 43 %. Litt. $É_4$ 84°,5; tr. $É_4$ 89°. Analyse : $C_{12}H_{24}O$, calculé %, C 78,19; H 13,13; O 8,68; trouvé %, C 78,03; H 13,26; O 8,55.

21. *Le menthyl-propyl-1 carbinol-1* à partir du propyl-lithium avec un rendement de 42 %. Tr. $É_4$ 113°. Analyse : $C_{13}H_{26}O$; calculé %, C 78,72; H 13,21; O 8,07; trouvé %, C 79,10; H 13,2; O 8,15.

22. *Le menthyl-butyl-1 carbinol-1* à partir du butyl-lithium avec un rendement de 48 %. Tr. $É_{36}$ 184°. Analyse : $C_{14}H_{28}O$, calculé %, C 79,18; H 13,29; O 7,53; trouvé %, C 78,61; H 13,10; O 7,65.

23. *Le menthyl-phényl-1 carbinol-1* à partir du phényl-lithium avec un rendement de 31 %. Tr. $É_6$ 110-112°. Analyse : $C_{16}H_{24}O$, calculé %, C 82,70; H 10,41; O 6,89; trouvé %, C 82,53; H 10,34; O 7,34.

24. *Le fenchyl-éthyl-1 carbinol-1* à partir de l'éthyl-lithium avec un rendement de 33 %. Tr. $É_{15}$ 105°. Analyse : $C_{12}H_{22}O$, calculé %, C 79,06; H 12,16; O 8,78; trouvé %, C 78,24; H 11,20; O 9,03.

25. *Le fenchyl-propyl-1-carbinol-1* à partir du propyl-lithium avec un rendement de 39 %. Tr. $É_{36}$ 137°. Analyse : $C_{13}H_{24}O$, calculé %, C 79,53; H 12,32; O 8,15; trouvé %, C 79,01; H 12,20; O 8,98.

26. *Le fenchyl-butyl-1 carbinol-1* à partir du butyl-lithium avec un rendement de 30 %. Tr. $É_{17}$ 131-133°. Analyse : $C_{14}H_{26}O$, calculé %, C 79,93; H 12,46; O 7,61; trouvé %, C 79,90; H 12,35; O 8,00.

27. *Le fenchyl-isobutyl-1 carbinol-1* à partir de l'isobutyl-lithium avec un rendement de 45 %. Tr. $É_{15}$ 125-127°. Analyse : $C_{14}H_{26}O$, calculé %, C 79,93; H 12,46; O 7,61; trouvé %, C 79,90; H 12,53; O 7,51.

28. *Le fenchyl-phényl-1 carbinol-1* à partir du phényl-lithium avec un rendement de 35 %. Litt. $É_{13}$ 166-167°; tr. $É_{14}$ 163°. Analyse : $C_{16}H_{22}O$, calculé %, C 83,43; H 9,63; O 6,95; trouvé %, C 84,22; H 9,60; O 6,30.

Les faibles rendements observés lors de la préparation des alcools tertiaires cyclaniques s'expliquent par l'existence de réactions secondaires parasites, donnant des hydrocarbures au lieu des alcools attendus. Cet effet est encore plus sensible dans le cas des dérivés comportant une substitution isobutyle : on remarque la production d'isobutylène gazeux indiquant une dislocation profonde de la molécule, ce qui explique l'impossibilité de préparer les phényl- et naphtyluréthannes. Cependant, dans certains cas, les alcools tertiaires comportant un radical phényl paraissent plus stables et les rendements trouvés sont plus importants. Le même phénomène, mais moins accusé, se produit avec la pulégone et la menthone.

Les rendements observés sont généralement supérieurs aux précédents. Mais on peut pour la pulégone invoquer la possibilité d'énolisation déjà signalée dans le cas de l'utilisation des réactifs de Grignard ([1]); mais moins importante; d'où la nécessité d'opérer au voisinage de 0°.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

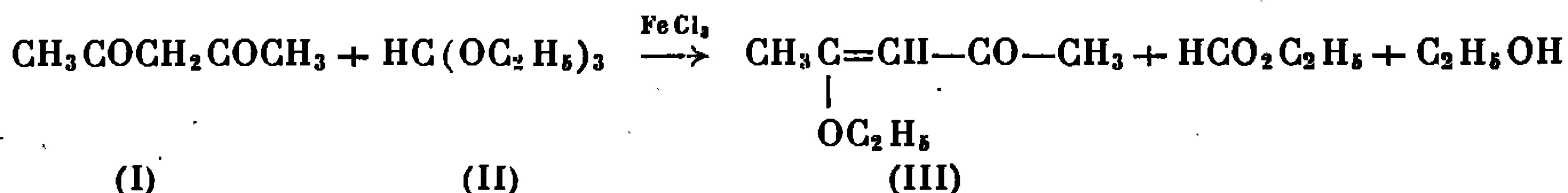
([1]) J. Savard, *La pulégone, son énolisation, ses dérivés* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1926).

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
École nationale supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre et Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'aromatisation d'éthers d'énols de β-dicétones.* Note (*) de Mme **Suzanne Gelin**, M. **Jacques Rouet** et M. **René Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la synthèse d'éthers d'énols de β-dicétones par action d'un orthoformiate d'alcoyle sur une β-dicétone en présence d'acide, on isole en quantité relativement importante un éther de phénol métadisubstitué.

Les éthers d'énols de β-dicétones sont généralement préparés par action de l'orthoformiate d'éthyle sur les β-dicétones en présence de catalyseurs acides tel que le chlorure ferrique [1]



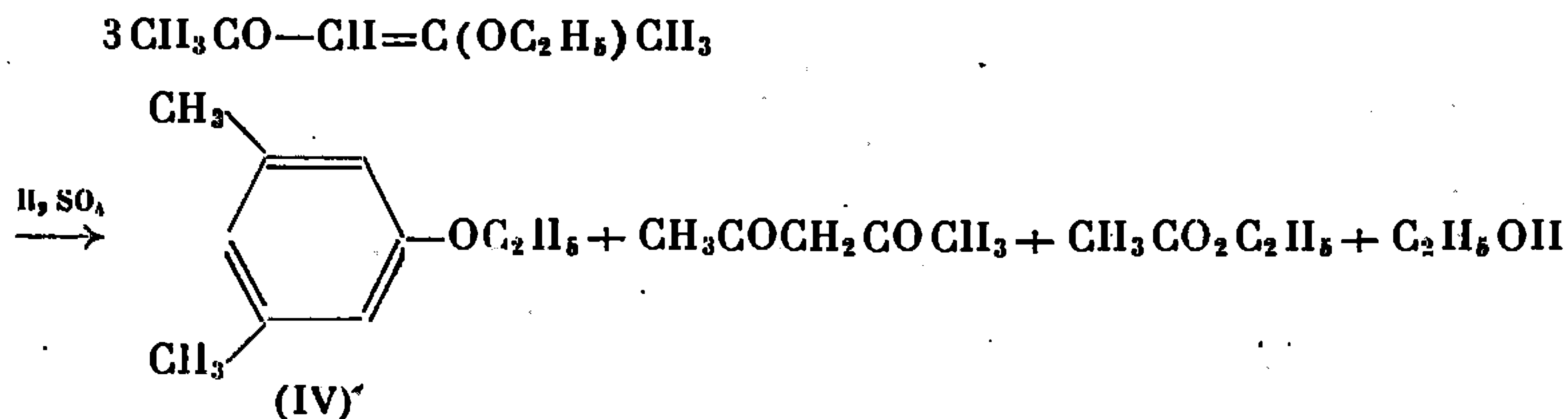
En faisant agir sur l'acétylacétone (I) l'orthoformiate d'éthyle (II) en présence de chlorure ferrique on isole après distillation un mélange renfermant l'éther d'énol *trans* (III) (le groupement acétyle est *trans* par rapport au groupement éthoxy) [2] et un autre composé (IV). Ce deuxième composé isolé par C. G. L. est identifié avec l'éthoxy-1 diméthyl-3.5 benzène (IV) que nous avons synthétisé par ailleurs, à partir du diméthyl-3.5 phénol [3]. Les spectres infrarouge, ultraviolet, R. M. N. sont parfaitement superposables.

Spectre R. M. N. : un singulet pour les deux méthyles à $2{,}18.10^{-6}$. Les trois protons 2, 4, 6 sortent à des champs presque identiques à $6{,}48.10^{-6}$.

L'utilisation d'autres catalyseurs acides (BF_3 et H_2SO_4) fournit également un mélange de (III) et (IV) dont la composition varie avec la nature, la quantité du catalyseur et le temps de réaction.

L'éther de phénol se formant au détriment de l'éther d'énol (III), nous avons isolé ce dernier et l'avons soumis à l'action des mêmes catalyseurs acides. L'éther (IV) se forme effectivement, en même temps qu'apparaissent de la β-dicétone, de l'acétate d'éthyle, de l'éthanol, de l'acétone et des produits lourds non encore identifiés.

La réaction correspond à la stœchiométrie suivante :

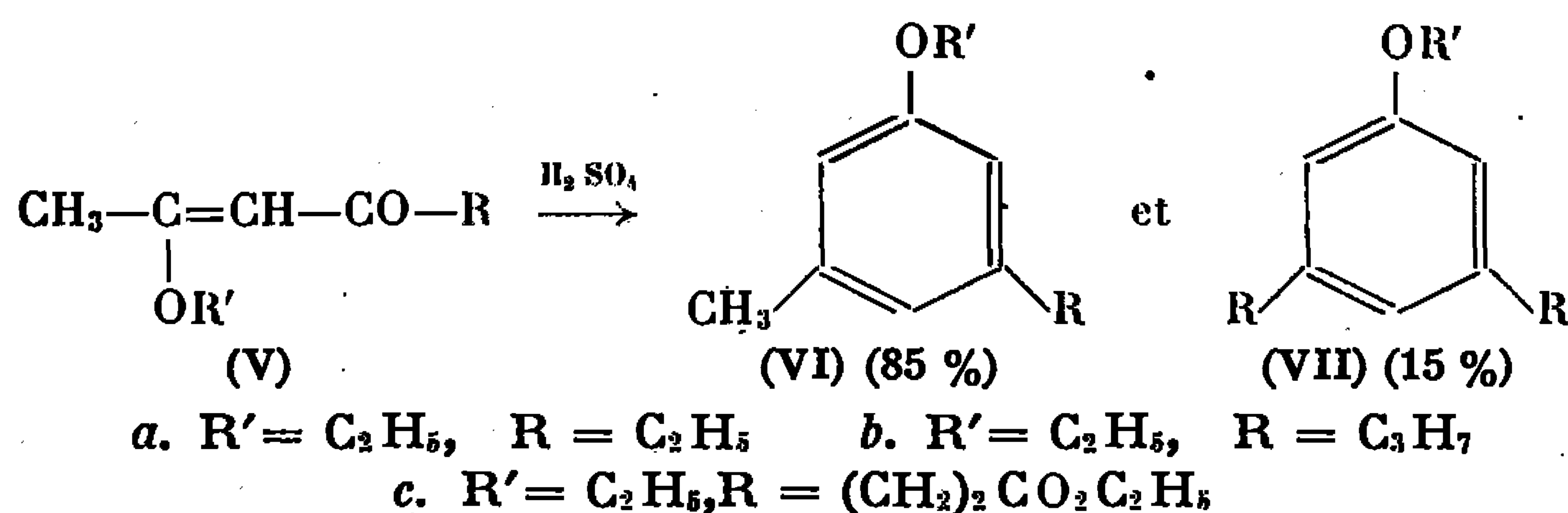


Une mole d'eau est libérée dans la réaction de formation de (IV). Elle hydrolyse une mole d'éther d'énol en donnant une mole d'alcool et une

mole d'acétylacétone. On trouve également un peu des produits de coupure de l'acétylacétone ainsi que des produits lourds.

Dans les mêmes conditions l'éther méthylique de l'acétylacétone est transformé en éther méthylique du diméthyl-3.5 phénol.

D'autres éthers d'énols de β-dicétones R—CO—CH_2—CO—R' ([5]) ont été soumis à l'action catalytique de l'acide sulfurique concentré. Il se forme des éthers de phénols lorsque le groupement alcoxy est voisin d'un groupement méthyle, donc uniquement avec les éthers du type : CH_3—C(OR')=CH—CO—R. Il se forme alors deux éthers de phénols, l'un symétrique (VII), l'autre dissymétrique (VI) :

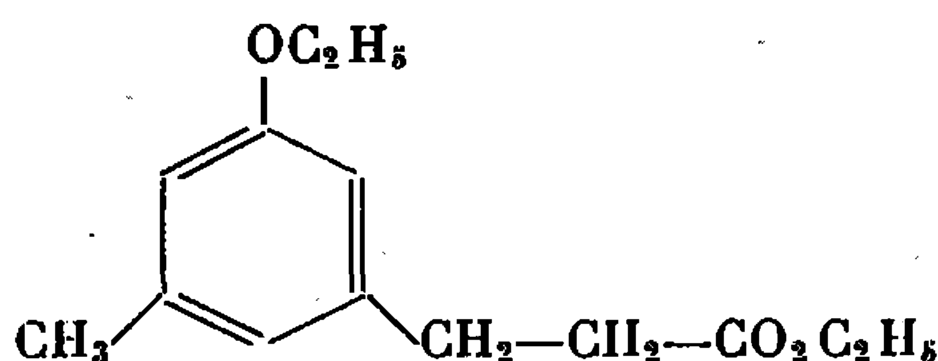


a. R' = C_2H_5, R = C_2H_5 *b*. R' = C_2H_5, R = C_3H_7
c. R' = C_2H_5, R = $(CH_2)_2CO_2C_2H_5$

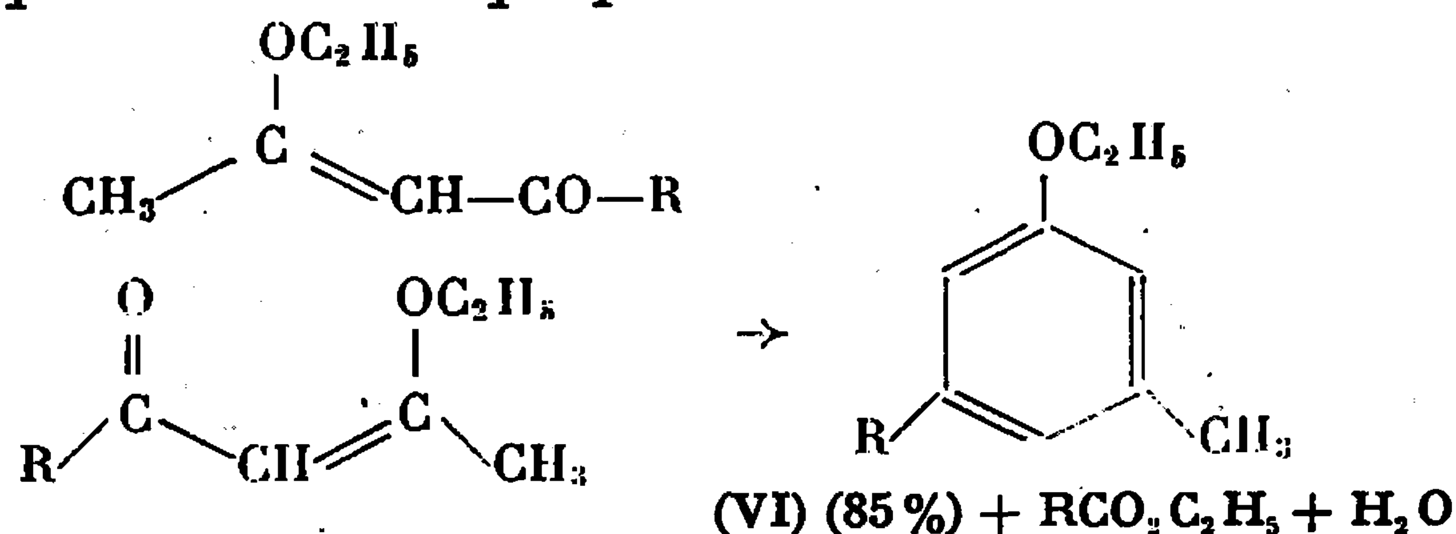
Avec (V *a*) : Le mélange d'éthers de phénols obtenus renferme 85 % de (VI *a*) et 15 % de (VII *a*). On identifie dans les produits légers : acétate d'éthyle, propionate d'éthyle, méthyléthylcétone, propionylacétone et un peu de l'éther d'énol isomère (VIII *a*) CH_3—CO—CH=C (OC_2H_5) C_2H_5. Cet éther d'énol isolé et traité par l'acide sulfurique ne donne que des traces d'éthers de phénols mais il y a une légère isomérisation en (V *a*). Ces éthers de phénols ont donc pu se former à partir de (V *a*).

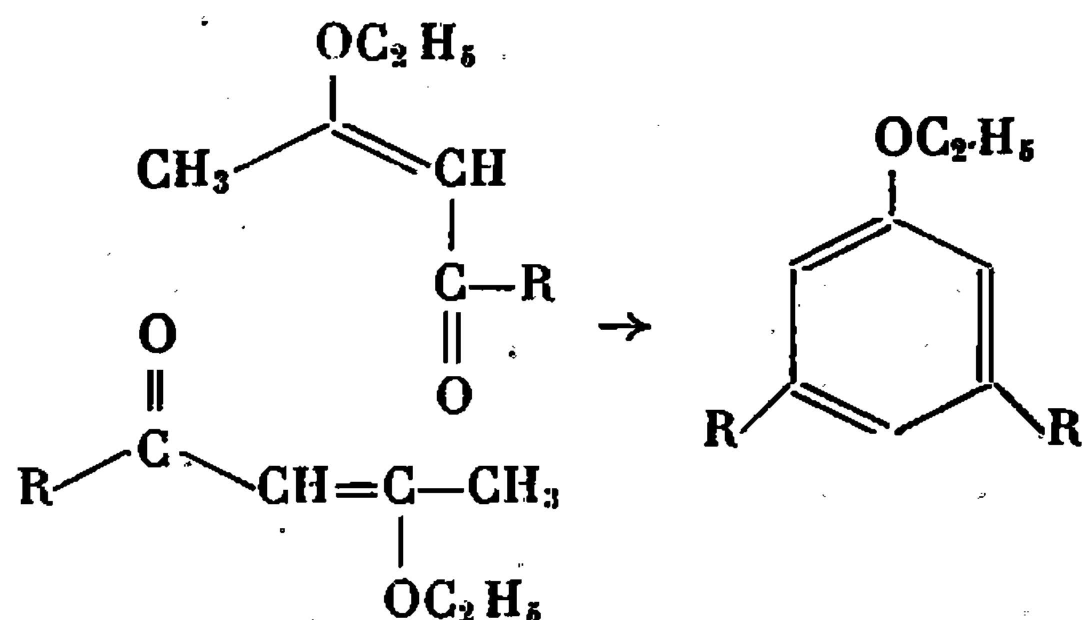
Avec (V *b*) : Le mélange renferme (VI *b*) et (VII *b*) (85 et 15 %) et comme produits légers : acétone, acétate d'éthyle, butyrate d'éthyle, éthanol, propylméthylcétone, butyrylacétone et un peu de l'éther d'énol isomère (VIII *b*).

Avec (V *c*) : Après distillation de produits légers renfermant du succinate d'éthyle, on isole seulement l'éther (VI *c*) :



Ces résultats permettent de proposer deux schémas réactionnels :





(VII) (15 %) + $CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$

Les éthers de phénols obtenus ont tous des analyses correctes. Leurs spectres de R. M. N. donnent pour les protons en 2, 4, 6 les valeurs suivantes (en 10^{-6}) :

(IV) 6,48; (VI *a*) 6,52; (VII *a*) 6,57; (VI *b*) 6,57; (VII *b*) 6,58; (VI *c*) 6,52.

Éthoxy-1 éthyl-3 méthyl-5 benzène (VI *a*) : $É_{0,6}$ 55°; n_D^{25} 1,5001.

Éthoxy-1 diéthyl-3.5 benzène (VII *a*) : $É_{0,6}$ 65°; n_D^{25} 1,4990.

Éthoxy-1 méthyl-3 propyl-5 benzène (VI *b*) : $É_{0,5}$ 70°; n_D^{25} 1,4984.

(Éthoxy-3 méthyl-5 phényl-)3 propionate d'éthyle (VI *c*) : $É_{0,2}$ 120°; n_D^{25} 1,4970.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) L. Claisen, *Ber.*, 40, 1907, p. 3909; L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Sching et M. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 422; L. Bardou, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull.*, 1967, p. 297.

(2) J. A. Elvidge et R. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2256; M. Vandervalle, S. Dewaele et M. Verzele, *Bull. Soc. chim. belges*, 72, 1964, p. 300; M. Anteunis et N. Schamp, *Bull. Soc. chim. belges*, 76, 1967, p. 330.

(3) L. Gattermann, A., 357, 1907, p. 362; F. M. Rowe, S. H. Bannister, R. R. Seth et R. C. Storey, *J. Soc. chem. Ind.*, 49, 1930, p. 469 T.

(4) La formation de diméthyl-3.5 phénol a été constatée au cours d'un long chauffage en milieu alcalin de l'acétylacétone (A. Heikel, *Suomen Kemistilehti*, 8 B, 1935, p. 34; 11 B, 1938, p. 5).

Le passage sur un catalyseur Fe_2O_3, Al_2O_3 d'acétone et d'acétyl-acétone donne aussi un peu de diméthyl-3.5 phénol (B. N. Dolgov, L. V. Mozzhukhina et T. V. Nozovkina, *Zh. Obshchi Khim.*, 1957, p. 1231 et 1233).

La réaction que nous rapportons a lieu à la température ambiante, elle est rapide, le maximum d'éther de phénol étant atteint en quelques heures. A partir de l'éther d'énol le rendement en éther de phénol est de 30 % environ.

(5) La synthèse des éthers d'énols R—C(OR')=CH—CO—R' et R—CO—CH=C(OR'')—R' sera décrite dans un prochain Mémoire.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon,*
Laboratoire de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques dérivés gem-halogénonitrés.* Note (*) de Mlle **Odile Convert** et M. **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la réduction électrochimique de dérivés du type $R_1CHBr—CR_2BrNO_2$ et de $C_6H_5CH=CBrNO_2$; ce dernier conduit au cyanure de benzyle.

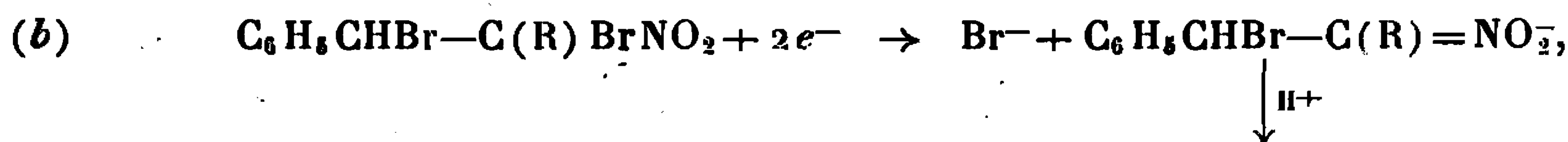
La réduction électrochimique de composés gem-halogénonitrés saturés ayant donné des résultats intéressants [(1), (2)], nous avons étudié le comportement de quelques dérivés halogénés des nitrooléfines : d'une part, des composés saturés α, β-dibromés; d'autre part, le bromo-β-nitro-β-styrène, composé type de la série $R_1R_2C=CBrNO_2$. La zone de pH étudiée va de 0 à 7; aux pH supérieurs, les phénomènes sont compliqués par des réactions de décomposition ou de polymérisation.

A. Polarographie des dérivés du type $R_1CHBr—CR_2BrNO_2$. — Avec $C_6H_5CHBr—CHBrNO_2$ (1) on observe une vague d'environ 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ (+ 0,04 V à pH 1) variant peu avec le pH. Elle est suivie de celle du nitro-β-styrène reconnaissable par son $E_{1/2}$ et sa morphologie (3). A pH > 4 la première vague disparait d'autant plus rapidement que le pH est plus élevé : ceci provient de la perte de HBr pour former $C_6H_5CH=CBrNO_2$ (4). $C_6H_5CHBr—C(CH_3)BrNO_2$ (2) présente également une vague de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant peu avec le pH (+ 0,05 V à pH 2; + 0,03 V à pH 7); elle est suivie de celle du nitropropénylbenzène. La première vague ne disparaît pas avec le temps pH > 4. Une électrolyse au niveau du premier palier fournit $C_6H_5CH=C(CH_3)NO_2$ ($E = -$ 0,1 V; c = 0,002 M, pH 1,3; dioxanne, 50 %).

Mécanisme de la réduction. — La vague de 2 $\mathcal{F}$ observée avec les dérivés simples gem-halogénonitrés saturés correspond au mécanisme de réduction (*a*) (1) :


(*a*) $R_1R_2CXNO_2 + 2e^- \rightarrow R_1R_2C=NO_2^- + X^-$.

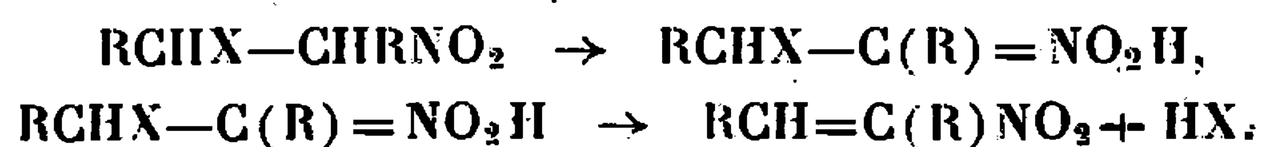
Il en est certainement de même ici; la deuxième vague ne s'explique alors qu'en admettant que l'acide nitronique formé par réduction perd facilement HBr. On aurait donc :


(*b*) $C_6H_5CHBr—C(R)BrNO_2 + 2e^- \rightarrow Br^- + C_6H_5CHBr—C(R)=NO_2^-$, $\downarrow H^+$


(*c*) $HBr + C_6H_5CH=C(R)NO_2 \leftarrow C_6H_5CHBr—C(R)=NO_2H$.

La réaction (*c*) est très rapide puisqu'on obtient la totalité de la hauteur de la vague des nitrooléfines. Cette constatation permet d'avancer un mécanisme plausible, en deux étapes, pour la déshydrohalogénation des dérivés

halogéno-α-nitro-β en vue de la synthèse des nitrooléfines, la première déterminant la vitesse :



$$RCHX{-}CHRNO_2 \rightarrow RCHX{-}C(R){=}NO_2H,$$
$$RCHX{-}C(R){=}NO_2H \rightarrow RCH{=}C(R)NO_2 + HX.$$

Remarques. — 1° Ce mécanisme en deux étapes est probablement valable également dans le cas de la synthèse des nitrooléfines à partir des dérivés $R_1R_2CY{-}C(R_3)HNO_2$ avec Y = OAc, ONO.

2° Les dérivés purement aliphatiques $(CH_3)_2CH{-}CHBr{-}CHBrNO_2$ et $(CH_3)_2CH{-}CHBr{-}C(CH_3)\,CBrNO_2$ ont un comportement analogue à celui des composés 1 et 2.

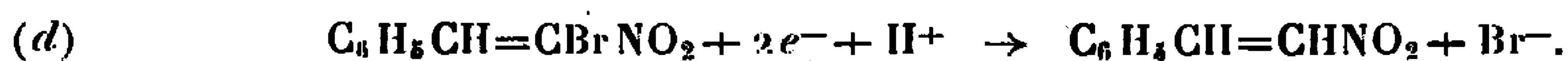
B. Réduction du bromo-β-nitro-β-styrène 3. — L'étude de ce composé, choisi comme dérivé type de la série $R_1R_2C{=}CXNO_2$, était intéressante *a priori* : en effet, l'improbabilité d'obtenir l'acide nitronique $C_6H_5CH{=}C{=}NO_2H$, excluait un mécanisme du type (*a*). Le composé 3 donne des polarogrammes de hauteur voisine de 6 $\mathcal{F}$ (étalonnage $C_6H_5CH{=}CHNO_2$: 4 $\mathcal{F}$); $E_{1/2}$ varie nettement avec le pH (tableau I) contrairement aux dérivés gem-halogénonitrés étudiés jusqu'à maintenant.

Tableau I.

Potentiels de demi-vague (ECS—CH_3OH 40 %).

pH.....	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$C_6H_5CH{=}CHNO_2$..	—0,08	—0,18	—0,245	—0,315	—0,385	—0,425	—0,495
$C_6H_5CH{=}CBrNO_2$.	—0,06	—0,15	—0,20	—0,25	—0,30	—0,35	—0,40

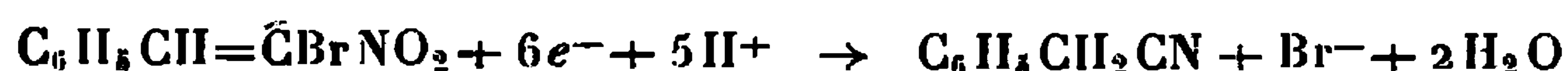
La vague de 6 $\mathcal{F}$ n'est suivie d'aucune autre vague, contrairement à l'ω-nitrostyrène [4] qui présente une deuxième vague due, semble-t-il, à la phénylacétaldoxime [5] : ceci exclut une réduction en ω-nitrostyrène selon



$$(d) \qquad C_6H_5CH{=}CBrNO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5CH{=}CHNO_2 + Br^-.$$

Pour essayer d'élucider le mécanisme de la réduction du composé 3 nous avons fait des électrolyses à potentiel contrôlé sur cathode de mercure (dioxanne, 80 %; $c = 0{,}05$ M; H_2SO_4, 0,6 N; E = — 0,4 V E. C. S.) et des réductions chimiques par différentes méthodes : zinc-H_2SO_4-CH_3OH, zinc-CH_3COOH-éther-eau, etc.; dans tous les cas, nous n'avons isolé en grande majorité qu'un composé, le cyanure de benzyle. Ce résultat est intéressant car c'est la première fois, à notre connaissance, qu'un dérivé nitré donne un nitrile par réduction.

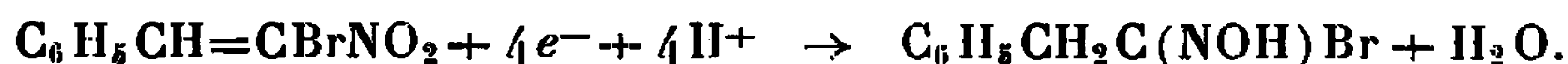
Mécanisme de la réduction. — On peut raisonnablement admettre que la polarographie, les électrolyses et les réductions chimiques procèdent par le même mécanisme, puisqu'il faut 6 électrons pour passer au cyanure de benzyle :



$$C_6H_5CH{=}CBrNO_2 + 6e^- + 5H^+ \rightarrow C_6H_5CH_2CN + Br^- + 2H_2O$$

1° La réduction par le processus (*d*) est à exclure puisqu'en plus de l'aspect des polarogrammes (*voir* ci-dessus), $C_6H_5CH{=}CHNO_2$ est réduit en phénylacétaldoxime [5].

2° Les $E_{1/2}$ du composé 3 sont voisins de ceux de $C_6H_5CH{=}CHNO_2$ (tableau I); ceci amène à penser à une attaque électronique du groupe NO_2 analogue à celle de $C_6H_5CH{=}CHNO_2$ [5] :



$$C_6H_5CH{=}CBrNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow C_6H_5CH_2C(NOH)Br + H_2O.$$

D'autre part, il est connu que les oximes d'halogénure d'acide libèrent, même à bas pH, les oxydes de nitrile $RC{\equiv}N \rightarrow O$, avec lesquels ils sont en équilibre [6]; ces derniers sont réduits en nitrile dans certaines conditions [7]. Malheureusement plusieurs faits paraissent s'opposer à la réalité d'un tel mécanisme : d'une part, la vague polarographique des oxydes de nitrile est suivie de celle des oximes correspondantes RC(NOH)H [6], ce que nous avons vérifié dans le cas de $C_6H_5CH_2C{\equiv}N \rightarrow O$ obtenu à partir de $C_6H_5CH_2C(NOH)Cl$; d'autre part, l'électrolyse des oxydes de nitrile aboutit également aux oximes [6]; enfin $C_6H_5CH{=}CClNO_2$ a un comportement polarographique analogue à celui du composé 3 (hauteur de vague et $E_{1/2}$), or nous avons constaté que $C_6H_5CH_2C(NOH)Cl$ ne donnait pas de vague à pH 1-2. Ceci montre, comme pour $C_6H_5C(NOH)Cl$ et $CH_3C(NOH)Cl$ [6], que la proportion d'oxyde de nitrile est faible à pH 1-2 et que la vitesse de sa formation est trop lente pour qu'il y ait apparition de sa vague polarographique (cinétique).

3° Enfin un mécanisme du type (*a*) semble exclu car ici les $E_{1/2}$ varient nettement avec le pH.

En conclusion, nous ne pouvons pas proposer actuellement de mécanisme satisfaisant; nous espérons cependant obtenir des éclaircissements quand nous aurons élucidé la structure (à l'étude) d'un dérivé méthylé obtenu en proportion importante à côté de $C_6H_5CH_2CN$ lorsque les électrolyses sont faites en milieu méthanolique, ce composé paraissant provenir de l'action de CH_3OH sur un produit intermédiaire de la réduction.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) J. ARMAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 543.
(2) S. DESWARTE et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3865.
(3) L. HOLLECK et D. JANNAKOUDAKIS, *Z. Naturforsch.*, 166, 1961, p. 396.
(4) V. V. PEREKALIN, *Unsaturated Nitro Compounds*, traduction anglaise éditée par S. Manson, Jérusalem, 1964.
(5) M. MASUI et H. SAYO, *Pham. Bull. Tokyo*, 4, 1956, p. 332; J. WIEMANN et O. CONVERT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4285.
(6) CH. GRUNDMANN, *The Chemistrg of Nitriles Oxides, Fortschritte der Chemischen Forschung*, Bd 7, Heft 1, New York, 1966, p. 90.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard*, Bâtiment F, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bicyclo*-(10.3.0) *pentadécène*-1-(12) *one*-13 *et bicyclo*-(13.3.0) *octadécène*-1-(15) *one*-16. Note (*) de Mme **Geneviève Defaye**, M. **Marcel Fétizon** et Mlle **Marie-Claude Tromeur**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La préparation de deux cétones bicycliques odorantes, la bicyclo-(10.3.0) pentadécène-1-(12) one-13 et la bicyclo-(13.3.0) octadécène-1-(15) one-16 à partir de la cyclododécanone et de la cyclopentadécanone est décrite.

L'oxydation par le complexe CrO_3/pyridine du diol 2, obtenu par hydroboration de l'allyl-bornéol 1 ne fournit pas d'hydroxy-aldéhyde, mais directement la lactone 3.

La même série de réactions appliquée à la cyclododécanone conduit avec un bon rendement à la lactone 6, qui permet d'accéder facilement à la bicyclo-(10.3.0) pentadécène-1-(12) one-13 7 [(1), (2)]. Cette cétone, douée d'une odeur agréable, a récemment été préparée d'une autre manière (3).

En partant de la cyclopentadécanone et en suivant le même schéma réactionnel, on obtient la bicyclo-(13.3.0) octadécène-1-(15) one-16 11 également odorante.

Le magnésien du bromure d'allyle réagit sur le camphre et donne avec un rendement de 90 %, l'allyl-2 bornéol 1 [(4), (5)], $C_{13}H_{22}O$, $É_{20}$ 123°; $(\alpha)_D^{20}$ — 15,5 (*c* : 0,4 éthanol) [litt : $É_{20}$ 130° (4); $(\alpha)_D^{20}$ — 14,28] [*c* : 0,4 éthanol (5)]. Spectre infrarouge : bandes caractéristiques du groupe allyle à 3 080, 1645, 990 et 915 cm^{-1}.

L'hydroboration de la double liaison permet d'obtenir après oxydation, le diol 2, $C_{13}H_{24}O_2$, F 116,5-118°,5 (Rdt 95 %); $(\alpha)_D^{20}$ + 4°,5 (*c* : 0,5, $CHCl_3$). L'oxydation de ce diol par le mélange anhydride chromique/pyridine (6) conduit à la lactone 3, $C_{13}H_{20}O_2$, F 82°-84° (Rdt 95 %); $(\alpha)_D^{20}$ 1°,3 (*c* : 0,5, $CHCl_3$); ν (C = O), 1780 cm^{-1}.

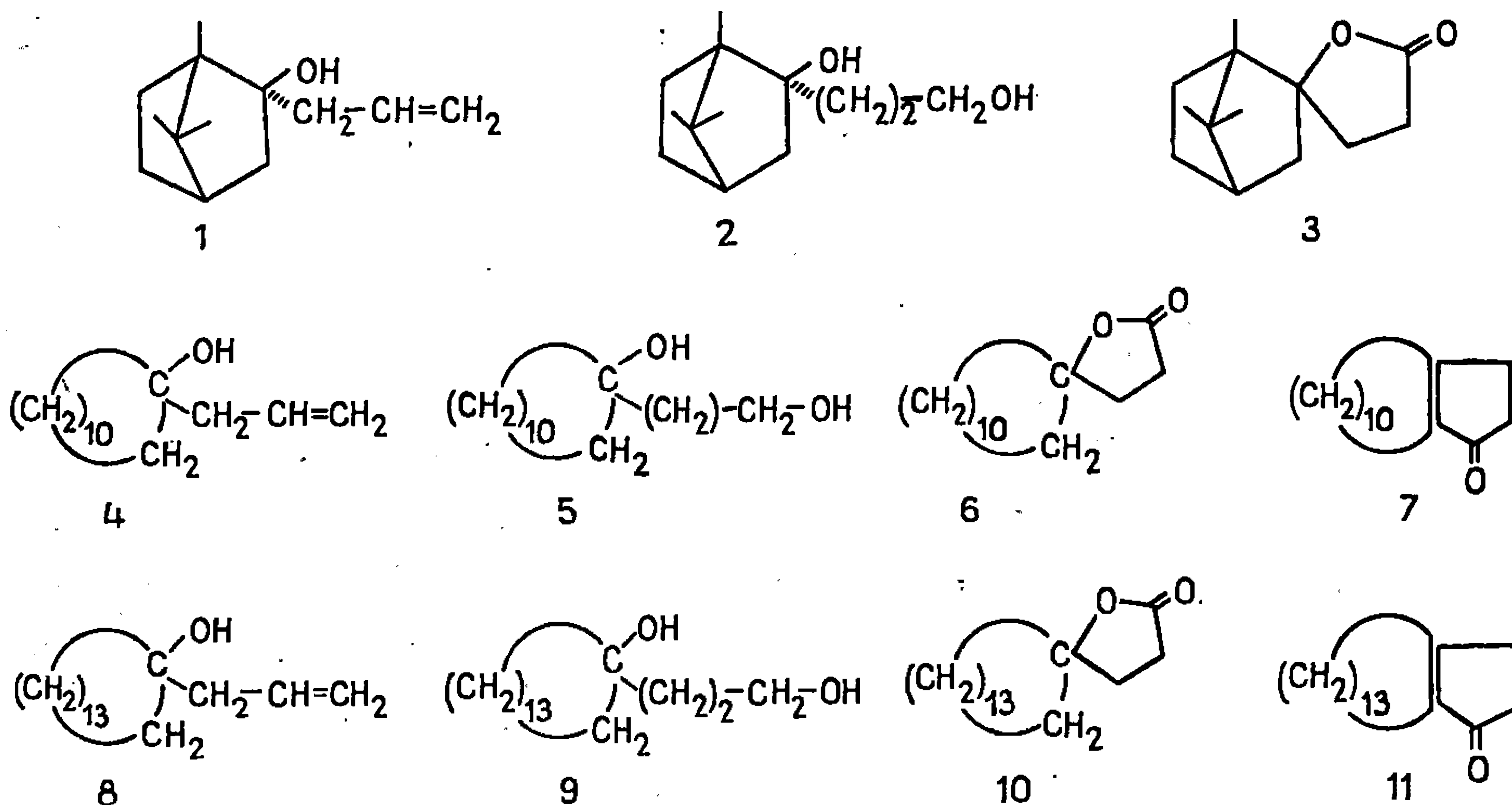
De la même manière, la cyclododécanone fournit d'abord l'allyl-1 cyclododécanol-1, 4, $C_{15}H_{28}O$, F 68-70° (Rdt 95 %); bandes infrarouges à 3 090, 1640 et 995 cm^{-1} ($-CH=CH_2$), puis, par hydroboration le diol 5, $C_{15}H_{30}O_2$. F 123-125° (Rdt 90 %).

L'oxydation de ce diol conduit à la lactone 6, $C_{15}H_{26}O_2$, F 84-86° (Rdt 90 %); ν(C = O), 1775 cm^{-1} (CCl_4).

D'après Sukh Dev l'acide polyphosphorique transforme les γ, γ-dialcoylbutyrolactones en cyclopenténones [(6), (7)].

Dans le cas présent, le traitement de la lactone 6 par l'acide polyphosphorique à 180° pendant 4 h donne la bicyclo-(10.3.0) pentadécène-1-(12) one-13 7 avec un rendement de 70 %.

Cette cétone, $C_{15}H_{24}O$, est une huile, isolée par chromatographie préparative en phase vapeur. Elle présente les constantes physiques suivantes : λ_m^{EtOH} 236 mμ, log ε 4,19; λ_m^{EtOH} 295 mμ, log ε = 2,095 [litt ([3]) : λ_m^{EtOH} 237 mμ, log ε 4,19], ν(C=O) 1705 cm^{-1}, ν(C=C), 1640 cm^{-1}(CCl_4). Spectre de masse : pic moléculaire à *m/e* 220 (calculé pour $C_{15}H_{24}O$: 220). Dinitro-2.4



phénylhydrazone $C_{21}H_{28}O_4N_4$, F 191-193° [litt ([1]) : F 192-193°] λ_m^{EtOH} 375 mμ, log ε 4,33.

A partir de la cyclopentadécanone, de la même manière, on a obtenu successivement :

1° l'allyl-1 cyclopentadécanol-1, $C_{18}H_{28}O$, 8 (Rdt 95 %); ν(OH), 3370 cm^{-1}; bandes à 3 090, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ($-CH=CH_2$);

2° l'ω-hydroxy propyl-1 cyclopentadécanol-1, 9, $C_{18}H_{36}O_2$, F 80-81° (Rdt 90 %); dinitro-3.5 benzoate $C_{22}H_{32}O_7N_2$, F 98-100°;

3° la cyclotétradécaméthylène-γ, γ butyrolactone, 10, $C_{18}H_{32}O_2$, F 52-53° (Rdt 85 %); ν(C = o), 1770 cm^{-1} (CCl_4);

4° la bicyclo-(13.3.0) octadécène-1-(15) one-16, 11, $C_{18}H_{30}O$ (Rdt 75 %). Cette dernière cétone est une huile, isolée par chromatographie préparative en phase vapeur.

Elle présente les constantes physiques suivantes : λ_m^{EtOH} 236 mμ, log ε 4,18; λ_m^{EtOH} 295 mμ, log ε : 2,09, ν(C=O), 1700 cm^{-1}; ν(C=C),

1640 cm^{-1} (CCl_4); spectre de masse : pic moléculaire à *m/e* 262 (calculé pour $C_{18}H_{30}O$: 262), dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{24}H_{34}O_4N_4$, F 163-164°; λ_{m}^{EtOH} 373 mμ, log ε = 4,32.

Cette cétone possède une odeur agréable, mais moins intense que celle du composé 7 (⁸).

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(¹) K. Biemann, G. Büchi et B. H. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1959, p. 5558.

(²) G. Ohloff, J. Becker et K. H. Schulte-Elte, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 705.

(³) H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori et M. Kawanisi, *Canad. J. Chem.* 45, 1967, p. 1804.

(⁴) Y. Jaworski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 40, 1909, p. 1746; *Chem. Zentr.*, 1, 1909, p. 856.

(⁵) M. L. Capmau, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Tet. Letters*, 1965, p. 1619.

(⁶) Sukh Dev, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1071.

(⁷) Ch. Rai et Sukh Dev, *Experientia*, 11, 1955, p. 114.

(⁸) Les microanalyses donnent des résultats satisfaisants et conformes aux formules proposées.

(*Laboratoire de Stéréochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations oxydantes de phénéthylcyclohexènes en hydrophénanthrènes.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Roger Labia** présentée par M. Henri Normant.

Certains composés aromatiques portant sur une chaîne latérale une double liaison en 3-4 ou 4-5 subissent une cyclisation oxydante par traitement au fluoborate ou au perchlorate de mercure. La cyclisation s'effectue soit sur le carbone 4 soit sur le carbone 5.

La cyclisation oxydante du phényl-5 pentène-1 (I *a*) à l'aide du perchlorate de mercure conduit au benzo-cycloheptène-2 ol (II *a*) (Rdt 60 %) [1]. La présence d'un méthoxyle en méta (I *b*) augmente le rendement qui passe à 85 %.

De même le phényl-4 butène-1 se cyclise avec un rendement de 35 % [1]. La présence d'un méthoxyle en méta permet d'isoler 60 % d'un mélange se composant de 30 % de dialines et de 70 % de méthoxynaphtalènes quand le solvant est l'acide acétique. Ces proportions deviennent 63 % de dialines, 14 % de méthoxynaphtalènes, à côté de 23 % de produit de départ inchangé quand le solvant est un mélange eau-dioxane (50/50); (soit un rendement de 50 % en produits cyclisés). Dans les deux cas, après aromatisation, le rapport β-méthoxynaphtalène/α méthoxynaphtalène est égal à 85/15.

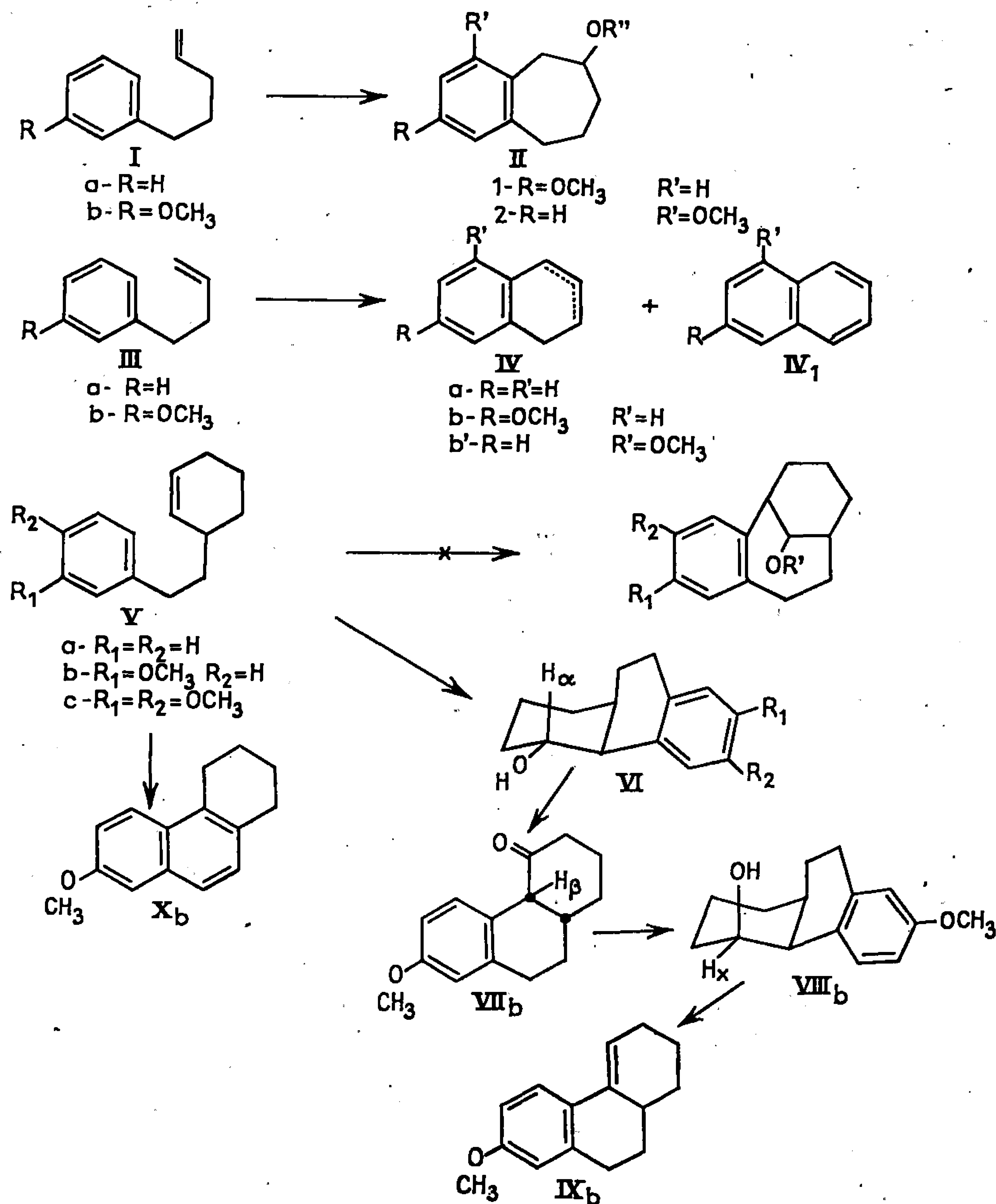
Ces résultats ont été étendus aux exemples suivants :

Le phénéthyl-3 cyclohexène (V *a*) a été soumis au même traitement pour voir si la cyclisation oxydante conduirait à un système phénanthrénique ou benzo-bicyclo-(4.3.1) décanique, espérant ainsi obtenir un analogue simplifié des « hydroxy-11 stéroïdes ».

Le produit nécessaire $\acute{E}_{15} = 133\text{-}135^o$ a été préparé par action du bromure de phénéthyl-magnésium sur le bromo-3 cyclohexène [*voir* [2], [3] au sujet du bromo-3 cyclohexène]. La cyclisation oxydante n'a pu jusqu'ici être mise en évidence.

Le *m*-méthoxy-phénéthyl-3 cyclohexène (V *b*) préparé comme (V *a*), $\acute{E}_1$ 130-133°, traité par le perchlorate de mercure dans l'acide acétique a fourni principalement (après saponification) l'hydroxy-4 méthoxy-7 octahydro-1.2.3.4.4 *a*.9.10.10 *a* phénanthrène (VI *b*), F 105-106° (Rdt 40 %). L'aromatisation par le palladium sur charbon conduit presque quantitativement au méthoxy-2 phénanthrène [fusion et ultraviolet décrits par G. N. Walker [4]]. L'oxydation prudente par l'anhydride chromique dans la pyridine conduit à une cétone (VII *b*) F 82-83° avec un rendement

de 57 %. Semicarbazone, F 190-192°. Le spectre R. M. N. montre H_β (doublet) à $3{,}6.10^{-6}$, J = 5,2 Hz qui caractérise une jonction de cycles *cis*. correspondant à la configuration la plus stable ([5]). Cette cétone est inchangée par ébullition dans du méthanol contenant une trace d'acide



sulfurique. Une cétone de même structure a été décrite ([6]) avec une semicarbazone fondant à 136°. La comparaison n'a malheureusement pas été possible.

La réduction de la cétone (VII *b*) par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther conduit presque quantitativement à un seul alcool (VIII *b*) non cristallisé, différent de (VI *b*).

Les spectres R. M. N. des acétates de (VI *b*), F 30° et de (VIII *b*), F 69-71° montrent que le premier est un alcool équatorial [Hα (sextuplet)

à $5{,}0.10^{-6}$; largeur, 25 Hz] compatible avec un hydrogène axial couplé avec deux H axiaux et un H équatorial. Tandis que le second est un alcool axial [H_x (massif); largeur, 5 Hz à $5{,}2.10^{-6}$].

Les trois spectres R. M. N. sont incompatibles avec une structure de benzo-bicyclo-(4.3.1) décène.

Une confirmation de cette structure est obtenue par l'élimination aisée que donne le mésylate de l'alcool axial (VIII *b*) (F 106-107°; infrarouge compatible) sous l'action du méthylate de sodium dans le méthanol conduisant à une substance dont le spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 264$ mμ, $\varepsilon = 13\,000$, correspond à (IX *b*) [5].

A côté de (VI *b*) la cyclisation oxydante a fourni une petite quantité d'un hydrocarbure. Le méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (X *b*) (Rdt 3 %), F 55°, R. M. N. et infrarouge conformes, ultraviolet identique à celui de l'acide méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène carboxylique-2 [6]; soit 43 % de produits de cyclisation oxydante.

Nous n'avons jamais trouvé de produits de cyclisation en ortho du méthoxy.

L'oléfine de départ a été époxydée par l'acide para-nitro-perbenzoïque. Le mélange des deux époxydes (*cis* et *trans*) est obtenu avec un rendement de 80 %, $É_{0,01}$ 145°; R. M. N. : deux hydrogènes en tête de pont, massif de largeur 30 Hz centré à 3.10^{-6} superposé à celui des deux protons benzyliques. Le traitement à l'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène conduit (25 %) à l'alcool (VI *b*) [déjà obtenu par le traitement mercurique (F, infrarouge, R_f)]. Il se forme en outre un mélange de fluorhydrines (infrarouge). Ceci vient confirmer l'analogie qui existe entre « l'ion mercurinium » et un époxyde protoné [[7], [8]].

Le diméthoxy-3'.4' phénéthyl-3 cyclohexène (V *c*) préparé par action du magnésien du diméthoxy-3.4 phénéthyl bromure [9] sur le bromo-3 cyclohexène ($É_{0,5}$ 147-150°), est traité dans les mêmes conditions. Il conduit à un alcool tricyclique (VI *c*), F 140° (Rdt 40 %) son acétate (F 94-96°) donne un spectre RMN superposable à celui de l'acétate de (VI *b*) (aux protons aromatiques et aux CH_3O— près). Nous lui avons attribué une structure identique à (VI *b*) par analogie.

La cyclisation oxydante a donc fourni des composés phénanthréniques possédant une analogie étroite avec les noyaux A, B, C de certains hydroxy-11 stéroïdes.

M. Basselier nous a aidés dans l'interprétation de certains spectres R.M.N.

(*) Séance du 13 novembre 1967.

(1) M. Julia, E. Colomer et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2397.
(2) W. R. Biggerstaff, A. P. Menditto et I. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 394.
(3) A. Berlande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1942, p. 641.
(4) G. N. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 645.

([5]) Z. G. Hajos, K. J. Doebel et M. W. Goldberg, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2527; Z. G. Hajos, D. R. Parrish et M. W. Goldberg, *Ibid.*, 30, 1965, p. 1213.

([6]) D. K. Barnerjee et S. K. Das Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 223; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 9863 f.

([7]) J. Colonge et P. Rochas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 818; M. Julia, H. Igolen et J. Lenzi, *Ibid.*, 1966, p. 2291; J. Davidson et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5404.

([8]) E. E. Van Tamelen, M. A. Schwartz, E. J. Hessler et A. Storni, *Chem. Comm.*, 1966, p. 409; E. E. Van Tamelen et E. J. Hessler, *Ibid.*, 1966, p. 411; E. E. Van Tamelen et R. M. Coates, *Ibid.*, 1966, p. 413; D. J. Goldsmith, B. C. Clark et R. C. Joines, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1211.

([9]) M. Barash et J. M. Osbond, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2157. W. E. Bachmann et D. G. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 94.

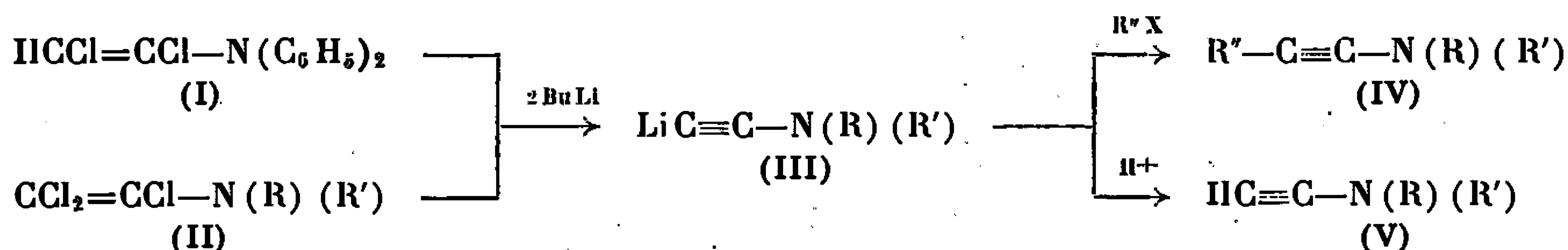
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des cétones avec les organolithiens dérivés d'ynamines : synthèse d'aminoéthynyl-carbinols.* Note (*) de

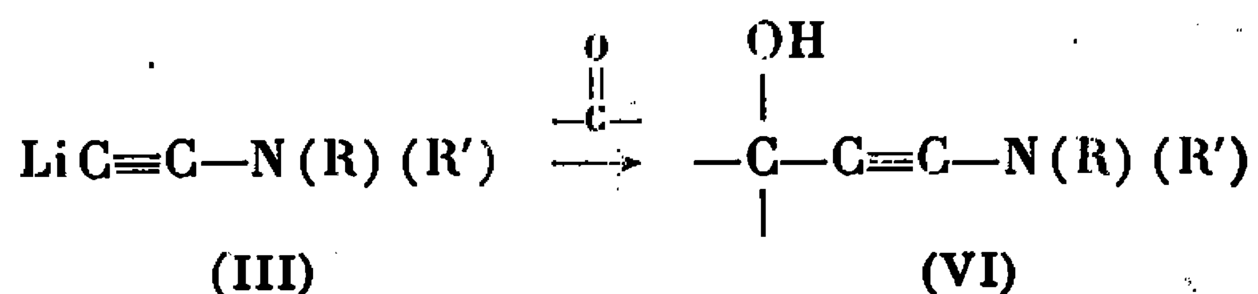
Mlle **Jacqueline Ficini**, M. **Claude Barbara** et Mme **Annie Duréault**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminoéthylnyl-carbinols (VI) sont préparés par action des aminoacétylures de lithium (III) sur diverses cétones. Ils engendrent les amides α, β-éthyléniques (VII) par hydrolyse acide ou chromatographie sur alumine.

Nous avons montré (¹) que les aminoacétylures de lithium (III), préparés par action du butyllithium sur les énamines polychlorées (I) et (II), engendrent par alcoylation, ou échange avec un proton, les ynamines (IV) et (V) :



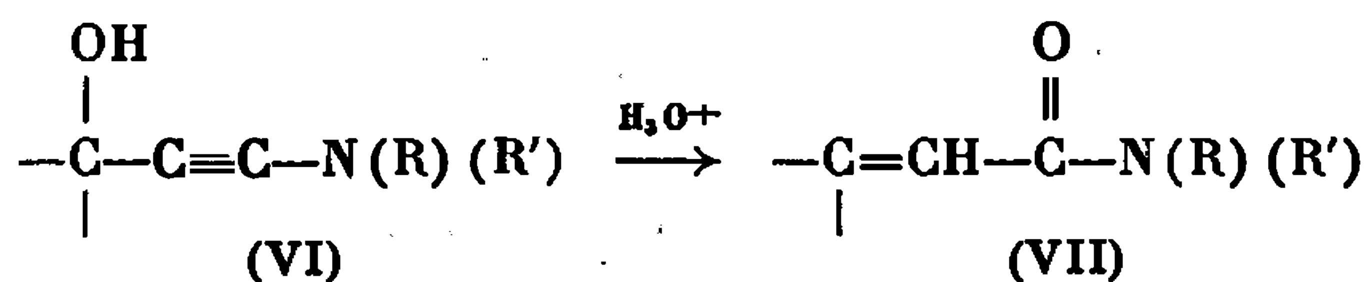
Nous décrivons ici la réaction de ces mêmes lithiens, sur le carbonyle de diverses cétones, qui permet d'atteindre une série d'aminoéthynyl-carbinols (VI) inconnus jusqu'alors :



La cétone dissoute dans l'éther est introduite à 0, — 5°, dans une solution d'aminoacétylure de lithium (III) (excès 20 %), préparé par la méthode que nous avons proposée (¹). Le mélange réactionnel est, ensuite, agité 1 h à la température ordinaire. L'évolution de la réaction peut être suivie en infrarouge, par la disparition du pic intense attribué à la triple liaison du dérivé lithien (III) (2100 cm^{-1}) et l'apparition du pic également intense, donné par les ynamines substituées (2 230 cm^{-1}).

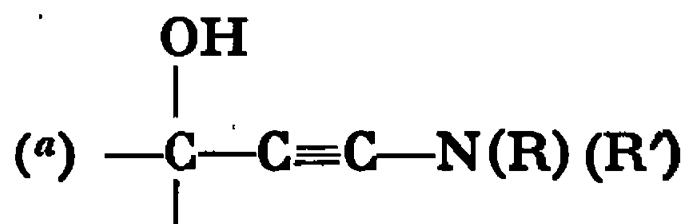
L'hydrolyse par l'eau glacée du milieu réactionnel, permet d'isoler les aminoéthynyl-carbinols (VI), sauf lorsque $R = R' = C_2H_5$. Dans ce cas, en effet, l'aminoéthynyl-carbinol, très réactif, engendre l'amide α, β-éthylénique correspondant du type (VII).

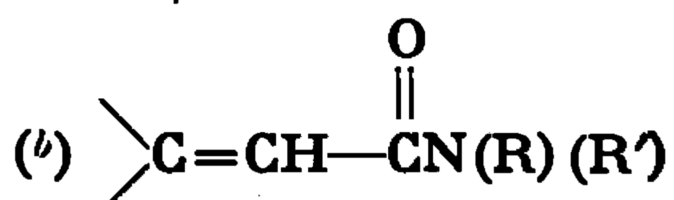
L'hydrolyse acide des aminoéthynyl-carbinols conduit régulièrement aux amides α, β-éthyléniques (VII) :



Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Aminoacétylure de lithium (III).	Cétone.	Carbinols (VI) ([a]) F (°C).	Amides (VII) ([b]) É ou F (°C).	Rdt (%).
$LiC{\equiv}C{-}N(C_6H_5)_2$		85 (hexane)	–	50
»		87 (hexane-CCl_4)	–	55
»	$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5$	97 (hexane-CCl_4)	–	65
»		–	F 246 (*)	25
$LiC{\equiv}C{-}N(C_6H_5)(CH_3)$		82 (hexane)	–	46
$LiC{\equiv}C{-}N(C_2H_5)(C_2H_5)$	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	–	$É_7$ 89 (**) ; n_D^{25} 1,4649	50

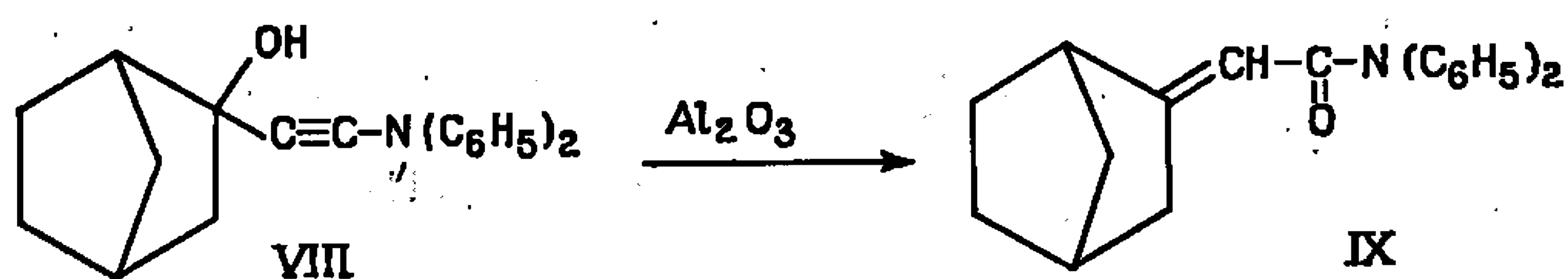




(*) Amide obtenu par hydrolyse acide du milieu réactionnel.
(**) Amide obtenu par hydrolyse alcaline du milieu réactionnel.

Les aminoéthynyl-carbinols (VI), sont, d'une façon générale, plus réactifs que leurs analogues oxygénés ([2]). C'est ainsi, par exemple, que le carbinol (VIII) (F 87°, infrarouge : $\nu_{C\equiv C}$ 2 235 cm^{-1}), se transpose quan-

titativement en amide α, β-éthylénique correspondant (IX) (F 118°, infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}) par simple passage sur colonne d'alumine neutre (éluant : éther éthylique anhydre).



(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) J. Ficini et C. Barbara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 871 et 1965, p. 2787.

(2) J. F. Arens, *Revue d'ensemble. Advances in organic chemistry* (Interscience Publishers, Inc., New-York), II, 1960, p. 157 et 159.

(*Laboratoire de Chimie organique, C. P. E. M.*,
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de quelques spirophosphoranes.*
Note (*) de M. **Ramon Burgada**, Mme **Maryse Bon** et M. **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Henri Normant.

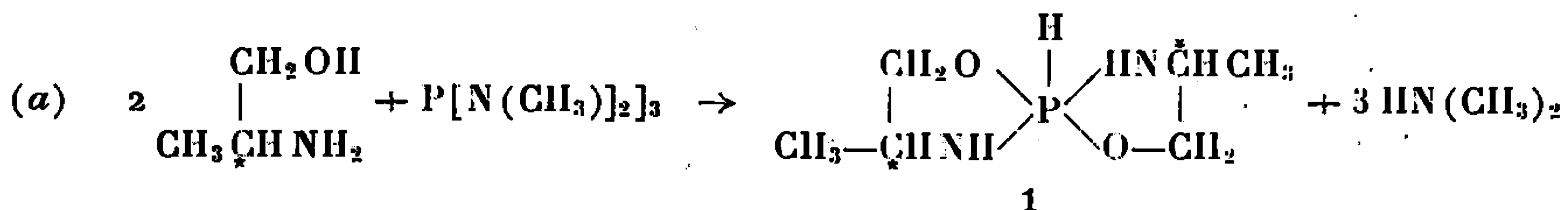
Les auteurs, en se basant sur les connaissances acquises sur la répartition stérique des substituants du phosphore pentacovalent notamment en fonction de leur électronégativité, envisagent quelques cas de stéréoisomérie prévisibles. Des arguments, tirés de l'analyse par R. M. N., qui s'accordent bien avec ces prévisions sont présentés.

La stéréochimie des phosphoranes est déterminée par la répartition stérique des cinq substituants [(1), (2)]. Des deux configurations les plus probables : bipyramide trigonale ($sp^3 d_{z^2}$) et monopyramide tétragonale ($sp^3 d_{x^2-y^2}$), [(3), (4)], c'est la première qui est réalisée dans les phosphoranes et spirophosphoranes actuellement connus. Il n'est pas impossible cependant que dans certaines conditions (solvant, température, substituants de P plus ou moins encombrants) un équilibre rapide s'établisse entre les deux formes (5).

Les spirophosphoranes dans lesquels les restes liés au phosphore ne comportent aucun centre d'asymétrie, mais dans lesquels chacun des cycles est formé à partir d'une liaison apicale et d'une liaison équatoriale sont des racémiques, le cinquième substituant extra-cyclique occupant une position équatoriale [(1), (2)].

Des travaux récents ont montré que les substituants les moins électronégatifs ont tendance à occuper une position équatoriale (6). On peut donc faire l'hypothèse que dans la molécule du composé 1, l'atome d'hydrogène et les deux atomes d'azote se trouvent dans le plan équatorial (*fig.* 1). La présence d'un carbone asymétrique dans chaque cycle (trois centres d'asymétrie avec P), permet de vérifier que les deux atomes d'azote sont en position équatoriale.

La préparation du spirophosphorane 1 doit, à partir d'un aminoalcool optiquement actif comme le L (+)-amino-2 propanol (*fig.* 1), conduire à un mélange de deux énantiomorphes diastéréoisomères, mais pas de forme racémique.



Dans la molécule du premier, les deux radicaux méthyles sont situés en avant des plans A et B (*cis-cis*) par rapport au proton lié à P; dans la molécule du second, les deux groupes CH_3 sont situés en arrière des plans A et B (*trans-trans*) par rapport au proton lié à P. Les antipodes optiques de ces deux énantiomorphes seraient obtenus à partir de l'amino-

alcool optiquement actif inverse. La forme alternée (*cis-trans*) ne peut être obtenue que si l'un des cycles est formé à partir de l'aminoalcool L et l'autre à partir de l'aminoalcool D; on doit donc observer la formation de cette structure alternée en partant d'un aminoalcool racémique, c'est-à-dire aboutir à la formation de trois spirophosphoranes racémiques diastéréoisomères. Si les atomes d'azote pouvaient indifféremment occuper une position apicale ou une position équatoriale, une forme *cis-trans* serait observable même en partant d'un aminoalcool D ou L pur.

TABLEAU A.

Les δ de ^{31}P sont rapportés à PO_4H_3 à 85 % (réf. externe) et comptés positivement vers les champs forts. La bande d'absorption ν(P—H) (large) apparaît entre 2 350 et 2 370 cm^{-1}. Pour le composé 3 (trois isomères) dans KBr cette bande est triple : 2 330, 2 360 et 2 425 cm^{-1}.

N°	Spirophosphorane.	F ou É (°C).	δ (^{31}P) (10^{-6}).	J_{PH} (c/s).	ν (NH) (cm^{-1}).	Aminoalcool employé.
1 :	H CH_2O \\ | / OCH_2 | P | CH_3CHNH / \\ $HNCHCH_3$	79 C_6H_{14}	+56 C_6H_6	734	3 470 CCl_4	CH_2OH | CH_3CHNH_2 L.
1′ :	H CH_2O \\ | / OCH_2 | P | CH_3CHNH / \\ $HNCHCH_3$	50 C_6H_{14}	+56 C_6H_6	734	3 470 CCl_4	CH_2OH | CH_3CHNH_2 D. L.
2 :	H CH_2O \\ | / $OCHCH_3$ | P | CH_2O / \\ $HNCH_2$	72* 0,03 mm	+39,5 pur	785	3 390 pur	CH_3CHOH | CH_2NH_2 D. L.
3 :	H C_6H_5CHO \\ | / $OCHC_6H_5$ | P | CH_2NH / \\ $HNCH_2$	112 C_6H_6	+54,6 $CHCl_3$	785	3 470 CCl_4	C_6H_5CHOH | CH_2NH_2 D. L.
4 :	H $(CH_3)_2CO$ \\ | / $OCHC_6H_5$ | P | $(CH_3)_2CO$ / \\ $HNCH_2$	102 C_6H_{14}	+49,5 C_6H_6	810	3 420 KBr	C_6H_5CHOH | CH_2NH_2 D. L.
5 :	H $(CH_3)_2CO$ \\ | / $OCHCH_3$ | P | $(CH_3)_2CO$ / \\ $HNCH_2$	70* 0,05 mm	+49,5 pur	795	3 370 pur	CH_3CHOH | CH_2NH_2 *G*. L.

Le tableau A indique les composés sur lesquels nous avons entrepris cette étude stéréochimique; ils ont été préparés par alcoolyse et transamination de la liaison phosphore-azote (7). Ainsi à partir du L(+)-amino-2 propanol commercial ($[\alpha]_D^{20}$ + 16°,5), on a obtenu selon le schéma (*a*) le spirophosphorane 1. Le pouvoir rotatoire de ce corps, est juste après préparation de la solution $[\alpha]_{578}^{23}$ + 30°,4 (c = 5,66 % dans C_6H_6); il varie

ensuite au cours du temps pour se fixer au bout d'environ 6 h à $[\alpha]^{25}_{578}$ + 36°. D'une manière générale, les spectres de résonance magnétique de ^{31}P présentent des doublets élargis dus à l'existence des isomères (24,3 MHz). Le spectre de résonance magnétique du proton (r. m. p.) à 60 et 100 MHz montre en effet pour le spirophosphorane 1 deux signaux correspondant à deux types de protons liés au phosphore, ces signaux étant dédoublés

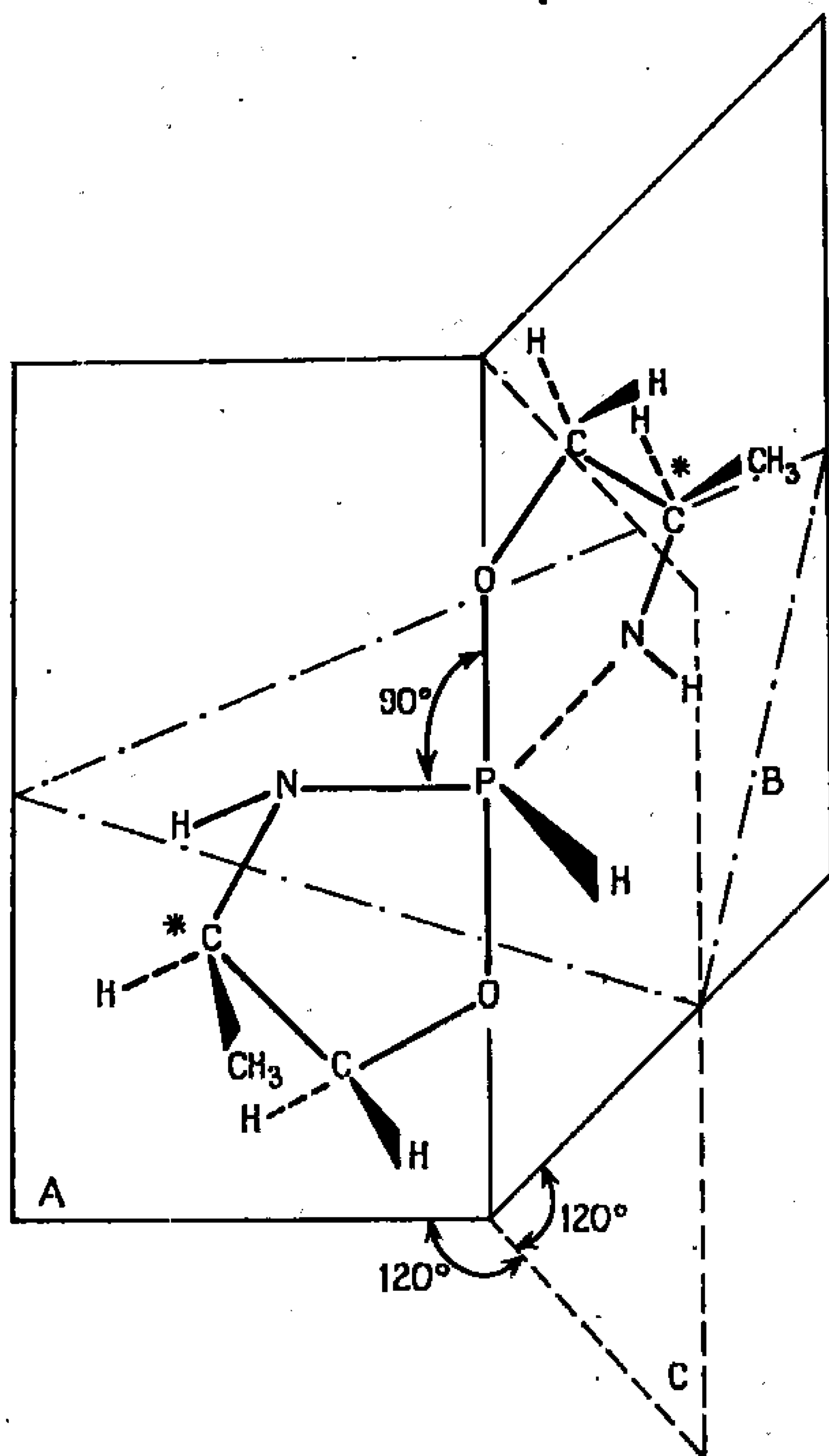


Fig. 1.

par celui-ci, J_{HP} = 734 et 730 c/s; on observe également deux doublets J = 5,6 c/s distants de $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ correspondant vraisemblablement aux groupements méthyles des deux diastéréoisomères prévus (35 et 65 % d'après l'intégration). Le spirophosphorane 1' préparé à partir du D, L-amino-2 propanol est constitué de trois diastéréoisomères racémiques; son spectre r. m. p. montre en effet trois types de protons P—H dédoublés par le phosphore, J_{HP} moyen = 734 c/s. Dans la préparation du spirophosphorane 2 à partir de l'amino-1 propanol racémique, le nombre des diastéréoisomères se réduit à deux car il n'y a plus qu'un carbone asymétrique; on observe bien deux types de protons liés au phosphore (J_{HP} = 785 et 765 c/s) et deux doublets (J = 5,8 c/s) distants de $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ dus au groupes CH_3. Les proportions relatives des deux isomères sont 30 et 70 %. Dans le spirophosphorane 3, les trois diastéréoisomères (proportion 20, 50 et 30 %) sont décelés par la présence de trois signaux

de résonance du proton P—H dédoublés chacun par le phosphore (J_{HP} moyen = 770 c/s). Le spectre r. m. p. du spirophosphorane 4 montre deux types de protons liés à P (J_{HP} = 790 et 765 c/s); de plus le proton lié au carbone asymétrique constitue la partie X d'un système ABX et donne quatre bandes principales ($\delta = 4{,}92.10^{-6}$) dédoublées. Ce dédoublement ne paraît pas dû à un couplage avec le phosphore mais à un déplacement chimique. Ceci fournit un argument supplémentaire en faveur de la présence de deux isomères (70 et 30 %). Le spirophosphorane 5 possède deux isomères (60 et 40 %), son spectre r. m. p. montre deux doublets J = 785 et 760 c/s correspondant aux protons directement liés au phosphore.

Remarquons que dans les spirophosphorannes 4 et 5, le remplacement d'un groupement méthyle par un groupement phényle sur le carbone lié à un atome d'oxygène apical est sans effet sur le déplacement chimique du phosphore.

Si nous considérons le signal du proton lié directement au phosphore, l'effet de solvant défini par la relation $\Delta\delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$, est négatif ($-0{,}50.10^{-6}$ environ) pour les composés méthylés 1, 2 et 5. Pour le composé 4 il est un peu inférieur ($-0{,}25.10^{-6}$) tandis que le spirophosphorane 3 donne un résultat positif ($+0{,}20.10^{-6}$). Quand les radicaux CH, CH_2 et CH_3 sont en α ou β de l'oxygène, l'effet de solvant est pratiquement nul. Il est positif quand ils sont en α ou β de l'atome d'azote ($0{,}2$ à $0{,}3.10^{-6}$).

MM. M. de Botton et J. Roussel nous ont apporté leur collaboration.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

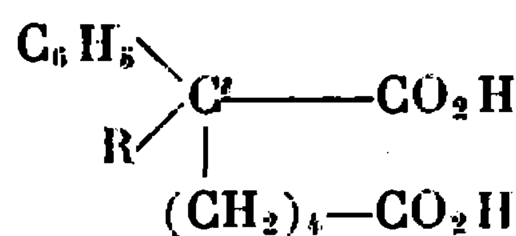
(1) G. Wittig, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1162.
(2) F. Ramirez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2443.
(3) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2206.
(4) W. C. Hamilton, S. J. La Placa et F. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1966, p. 127; W. C. Hamilton, S. J. La Placa, F. Ramirez et C. P. Smith, *Ibid.*, 89, 1967, p. 2262.
(5) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 3628-3671.
(6) E. L. Mutterties et R. A. Schunn, *Quat. Rev.*, 20, 1966, p. 245.
(7) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347; M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie physique II, Nouvelle Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

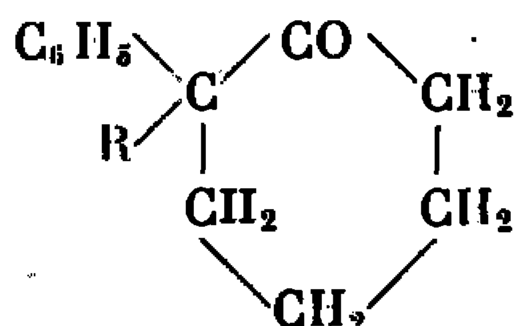
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les dinitriles et les acides-nitriles piméliques α-phénylés α-substitués.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur**, Mmes **Cécile Neveu** et **Évelyne Marchand**, transmise par M. Henri Normant.

Préparation de dinitriles et d'acides-nitriles piméliques α-phénylés α-substitués en vue de leur transformation éventuelle en acides piméliques et en cyclohexanones correspondants.

Dans de précédentes Notes [(1), (2)], l'un de nous, en collaboration avec J. Rabadeux, avait donné une méthode générale d'obtention des acides adipiques α-phénylés α-substitués en vue de leur transformation éventuelle en cyclopentanones correspondantes. Le présent travail a pour but de montrer que la méthode préconisée peut être étendue à la préparation d'acides piméliques α-phénylés α-substitués du type (I), facilement transformables en cyclohexanones disubstituées du type (II) :



(I)

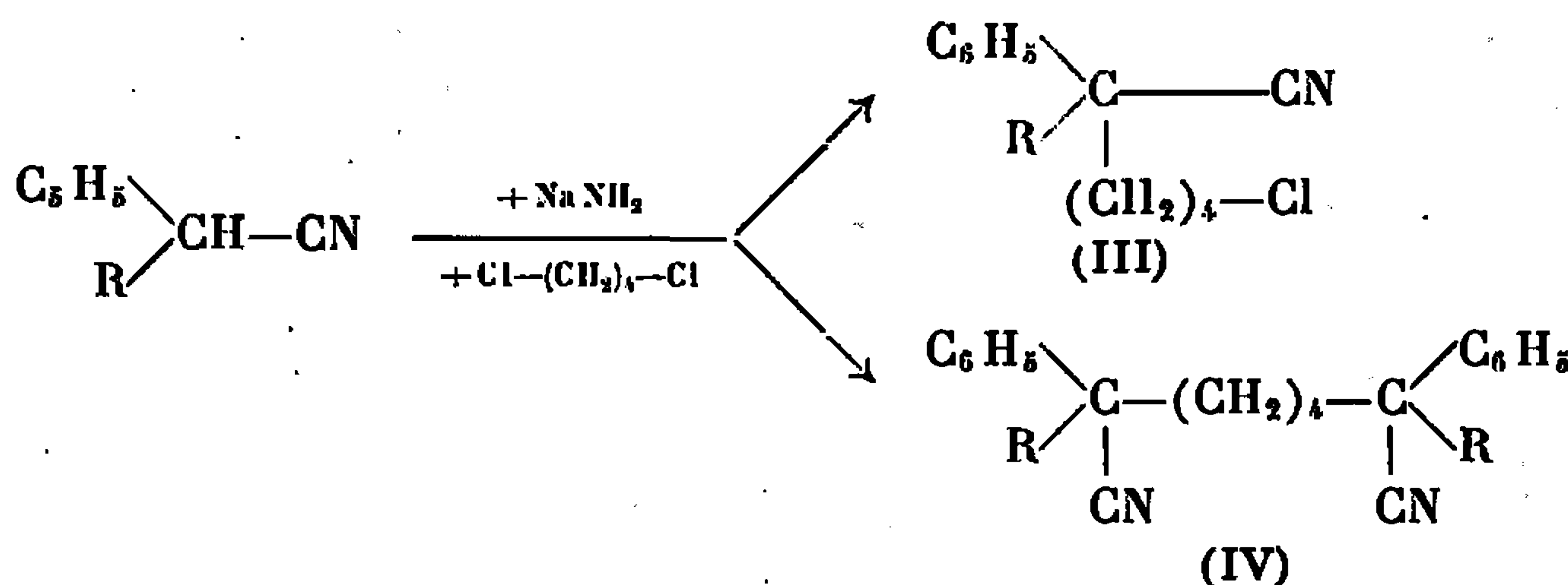


(II)

A notre connaissance, aucun diacide du type (I) n'était connu jusqu'à maintenant; par contre, plusieurs cyclanones du type (II) avaient déjà été isolées, mais généralement par des processus différents de celui que nous envisagions [(5), (6)].

Dans la présente Note, nous ne décrirons que le mode d'obtention, avec leurs caractéristiques, des dinitriles (V) et des nitriles-acides (VI) qui constituent les premiers termes du processus général. Dans une Note ultérieure nous indiquerons comment on peut passer de ces derniers aux diacides (I) ou aux cyclanones (II).

Nous basant sur des travaux antérieurs [(3), (4)], nous avons d'abord préparé les nitriles ε-chlorés (III) par semi-réaction du dichloro-1.4 butane sur le dérivé sodé (obtenu à l'aide de $NaNH_2$) d'un phénylalkylacétonitrile suivant :



Mais quelles que soient les précautions prises pour limiter la réaction à la production du nitrile chloré (III), on ne peut guère éviter la formation,

en quantités plus ou moins grandes, mais ne dépassant pas 20 %, du dinitrile subérique α, α, α', α'-tétrasubstitué (IV) résultant de l'action des deux atomes d'halogène du dérivé dihalogéné sur deux moles du phénylalkylacétonitrile sodé.

On peut opérer, soit au sein du benzène ([3]), soit au sein du dioxanne ([4]), ce dernier solvant nous ayant semblé préférable dans la plupart des cas.

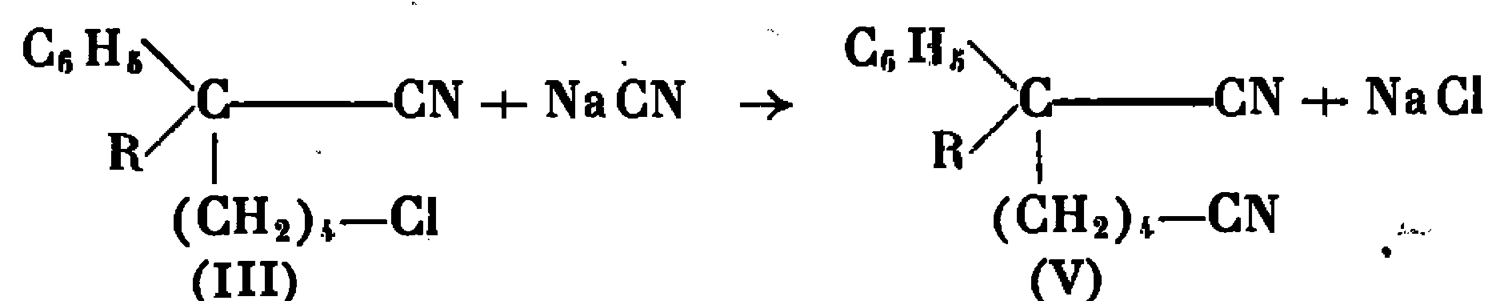
On trouvera au tableau I les constantes des nitriles ε-chlorés (III) et des dinitriles subériques (IV) ainsi que le pourcentage avec lequel chacun des corps a été obtenu. Il est à remarquer qu'il est difficile d'avoir des nitriles chlorés (III) à l'état régoureusement pur, car, au moment de leur distillation, ils ont tendance à perdre de l'acide chlorhydrique et à se transformer en nitriles éthyléniques. Néanmoins, tous ceux que nous avons pu ainsi préparer étaient d'une pureté suffisante pour pouvoir subir sans difficulté les transformations ultérieures prévues.

TABLEAU I.

	Nitriles ε-chlorés (III).				Dinitriles subériques tétrasubstitués (IV).		
R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%).	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).
C_2H_5	$C_{14}H_{18}NCl$	147-152/2	–	58	$C_{24}H_{28}N_2$	190 (*)	16
n-C_3H_7	$C_{15}H_{20}NCl$	–	35	54	$C_{26}H_{32}N_2$	162	17
n-C_4H_9	$C_{16}H_{22}NCl$	135/1	–	55	$C_{28}H_{36}N_2$	142	19
n-C_5H_9	$C_{17}H_{24}NCl$	159-161/1	–	56	$C_{30}H_{40}N_2$	150	19
$C_6H_5CH_2$ ...	$C_{19}H_{20}NCl$	184-190/1	45	61	$C_{34}H_{32}N_2$	165 ([7])	18

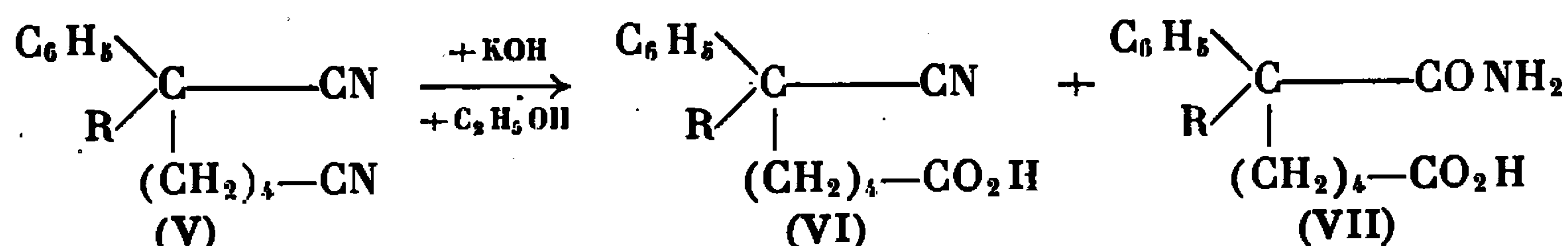
(*) Et non pas F 155-156°C comme il a été précédemment indiqué ([7]).

La deuxième phase du processus consiste ensuite à faire réagir sur le nitrile chloré le cyanure de sodium pour obtenir le dinitrile pimélique (V) suivant :



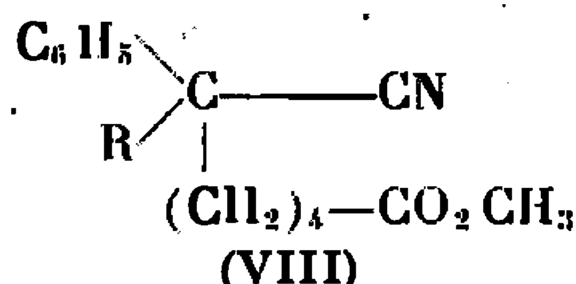
On peut opérer, soit en milieu D. M. F. ([1]), soit en milieu D. M. S. O. [([8]), ([9])]; ce dernier nous ayant en définitive donné de meilleurs rendements, nous l'avons préféré au premier.

La saponification par la potasse alcoolique de ces dinitriles (V) conduit très aisément aux acides-nitriles (VI) et il y a en même temps toujours formation d'une petite quantité d'acide-amide (VII) qu'on séparera facilement en raison de son insolubilité dans l'éther,



Sur les cinq acides-nitriles (VI) que nous avons ainsi préparés deux seulement (pour $R = n\text{-}C_3H_7$ et $C_6H_5CH_2$) cristallisent aisément. Les termes pour $R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$ et $n\text{-}C_5H_{11}$ n'ont montré aucune tendance à la solidification et après distillation nous les avons obtenus sous formes huileuses parfaitement incolores. Tous les acides-amides (VII) isolés sont par contre bien cristallisés avec des points de fusion élevés.

L'estérification des acides-nitriles (VI) par CH_3OH en milieu acide s'effectue aisément et conduit aux nitriles-méthylesters (VIII) se présentant tous sous forme d'huiles incolores :



On trouvera aux tableaux II et III les constantes de tous ces nouveaux dérivés.

Dans une très prochaine Note, nous indiquerons comment, à partir des dinitriles (V) ou des acides-nitriles (VI), on peut accéder aux diacides piméliques correspondants (I) ainsi qu'aux cyclanones (II).

TABLEAU II.

R.	Dinitriles phényl-2 alkyl-2 piméliques (V). Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%) (*).	Acides cyano-6 phényl-6 alkyl-6 hexanoïques (VI). Formule brute.	É. (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%) (**).
C_2H_5	$C_{15}H_{18}N_2$	170-172/1	–	84,5	$C_{15}H_{19}O_2N$	180/1	–	70
$n\text{-}C_3H_7$	$C_{16}H_{20}N_2$	–	45	86	$C_{16}H_{21}O_2N$	–	57-58	74
$n\text{-}C_4H_9$	$C_{17}H_{22}N_2$	–	37-38	85	$C_{17}H_{23}O_2N$	184/1	–	74
$n\text{-}C_5H_{11}$	$C_{18}H_{24}N_2$	172/0,5	–	88	$C_{18}H_{25}O_2N$	194/1	–	75
$C_6H_5CH_2$ ...	$C_{20}H_{20}N_2$	–	65	80	$C_{20}H_{21}O_2N$	–	150	76

(*) Calculé à partir de (III).
(**) Calculé à partir de (V).

TABLEAU III.

R.	Acides carbamoyl-6 phényl-6 alkyl-6 hexanoïques (VII). Formule brute.	F (°C).	Méthylesters cyano-6 phényl-6 alkyl-6 hexanoïques (VIII). Formule brute.	É (°C/mm Hg).
C_2H_5	$C_{15}H_{21}O_3N$	154	$C_{16}H_{21}O_2N$	170/4
$n\text{-}C_3H_7$	$C_{16}H_{23}O_3N$	136	$C_{17}H_{23}O_2N$	175-180/4
$n\text{-}C_4H_9$	$C_{17}H_{25}O_3N$	162	$C_{18}H_{25}O_2N$	190/4
$n\text{-}C_5H_{11}$	–	–	$C_{19}H_{27}O_2N$	195/4
$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{23}O_3N$	191	$C_{21}H_{23}O_2N$	190/1

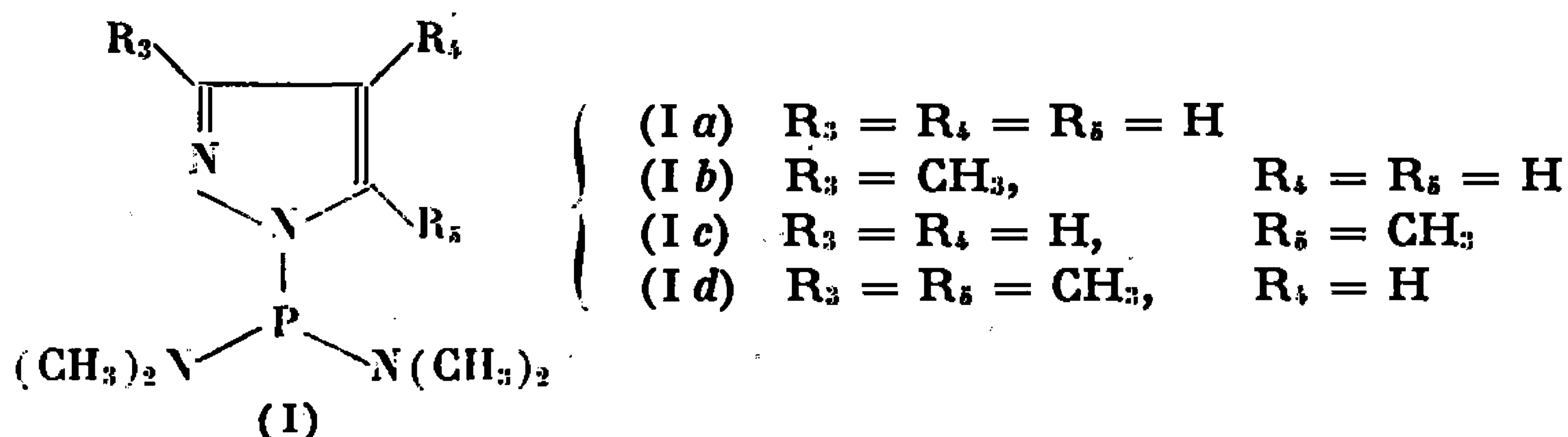
(*) Séance du 6 décembre 1967.
(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5524.
(2) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1395.
(3) F. SALMON-LEGAGNEUR et M. LE GALL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3421.
(4) S. S. KULP, V. B. FISH et N. R. EASTON, *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 516; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 12687.
(5) T. TAKAHASHI, M. HORI et K. OKAMURA, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 10909.
(6) S. S. KULP, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1981.
(7) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2762.
(8) L. FRIEDMAN et H. SHECHTER, *J. Organ. Chem.*, 25, 1960, p. 877.
(9) R. A. SIMLEY et C. ARNOLD, *J. Organ. Chem.*, 25, 1960, p. 257.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, avenue du Général - Leclerc, Rennes - Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

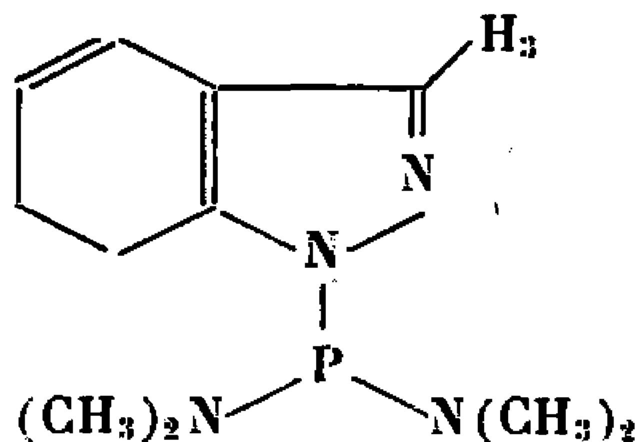
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et spectres R. M. N. de pyrazoles et indazoles substitués à l'azote par du phosphore.* Note de MM. **José Elguero** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Pour la première fois des pyrazoles et indazoles possédant la liaison N—P ont été synthétisés; leur étude en R. M. N. met en évidence l'influence du phosphore sur les déplacements chimiques des substituants de l'azote ainsi que l'apparition de couplages longue distance avec lui.

Comme suite aux recherches de l'un d'entre nous (R. W.) [1] sur la synthèse de composés possédant le motif $X—P[N(CH_3)_2]_2$ et de l'autre (J. E.) [[2], [3]] sur le comportement en R. M. N. de pyrazoles et indazoles diversement substitués à l'azote, nous avons entrepris la synthèse d'azoles ayant les structures (I) et (II) :



et



Ces produits qui n'ont encore jamais été décrits ont été préparés par une réaction de transamination entre une molécule d'azole et une molécule de tris-diméthylaminophosphine [4] (tableau I). La R. M. N. montre (*voir* plus loin) qu'avec le méthyl-3 (5) pyrazole, on obtient un mélange de 85 % de l'isomère méthyl-3 (I *b*) et 15 % de l'isomère méthyl-5 (I *c*), et qu'avec l'indazole le seul dérivé isolé a la structure (II); on ne peut cependant pas exclure une isomérisation préalable de (I *c*) en (I *b*) et d'un dérivé isoindazolique en (II) [*cf.* [5], [6]].

TABLEAU I.

Dérivé de la N-bis-diméthylaminophosphine du	N°	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	n_4^{20}.
Pyrazole................	(I *a*)	$65/_{0,8}$	1,5128	$1,044_9$
Méthyl-3 (5) pyrazole......	(I *b*), (I *c*)	$72/_2$	$1,505_5$	$1,020_7$
Diméthyl-3.5 pyrazole....	(I *d*)	$54/_{0,2}$	1,5039	$1,005_9$
Indazole................	(II)	$102/_{0,3}$	$1,576_8$	$1,139_5$

TABLEAU II.

		I*a*.	I*b*.	I*c*.	I*d*.
Liquide pur.	R_1.....	–	7,39 (d)	7,39 (d)	7,41 (d)
			$J_{HP} = 9,8$	$J_{HP} = 9,8$	$J_{HP} = 9,8$
	R_3.....	–	7,76	2,53 (dmr)	7,86
	R_4.....	–	3,92 (d)	4,03 (d)	4,29 (é)
			$J_{45} = 2,4$	$J_{34} = 2,0$	
	R_5.....	–	2,53 (q)	7,76 (é)	7,83 (é)
			$J_{H_5P} = 1,3$		
$CDCl_3$.	R_1.....	7,34 (d)	7,35 (d)	7,35 (d)	7,38 (d)
		$J_{HP} = 9,5$	$J_{HP} = 9,6$	$J_{HP} = 9,6$	$J_{HP} = 10$
	R_3.....	2,30 (mmr)	7,67	2,53 (é)	7,81
	R_4.....	3,70 (q)	3,86 (d)	3,97 (d)	4,22 (é)
		$J_{45} = 2,2$	$J_{45} = 2,2$	$J_{34} = 1,8$	
		$J_{34} = 1,9$			
	R_5.....	2,47 (m)	2,46 (m)	7,56	7,73 (q)
					$J_{45} = 0,9$
					$J_{Me_5P} = 0,9$

	Acétone			$CDCl_3$.		
	R_1.	R_3.		R_1.	R_3.	
(II) (**).	–	1,85 (t)	2,17 à 3,02	7,81 (d)	1,84 (t)	2,27 à 3,06
		$J_{37} = 0,8$		$J_{HP} = 9,9$	$J_{37} = 0,8$	
		$J_{H_3P} = 0,8$			$J_{H_3P} = 0,8$	

		I*a*.	I*b*.	I*c*.	I*d*.
C_6D_6.	R_1.....	7,49 (d)	7,46 (d)	7,50 (d)	7,38 (d)
		$J_{HP} = 9,6$	$J_{HP} = 9,8$	$J_{HP} = 9,8$	$J_{HP} = 9,8$
	R_3.....	2,29 (é)	7,67	2,30 (dmr)	7,73
	R_4.....	3,80 (q)	3,88 (d)	3,97 (dmr)	4,22 (é)
		$J_{45} = 2,2$	$J_{45} = 2,2$		
		$J_{34} = 1,9$			
	R_5.....	2,58 (m)	2,54 (q)	7,81	7,80 (t)
			$J_{H_5P} = 1,3$		$J_{45} = 0,9$
					$J_{Me_5P} = 0,9$
DMS-d_6 (*).	R_1.....	–	7,38 (d)	7,42 (d)	7,42 (d)
			$J_{HP} = 9,8$	$J_{HP} = 10,1$	$J_{HP} = 10$
	R_3.....	–	7,79	2,50 (m)	7,88
	R_4.....	–	3,80 (d)	3,98 (m)	4,19 (é)
			$J_{45} = 2,3$		
	R_5.....	–	2,39 (m)	7,63	7,83 (t)
					$J_{45} = 0,9$
					$J_{Me_5P} = 0,9$

	C_6D_6.			DMS-d_6 (*).		
	R_1.	R_3.		R_1.	R_3.	
(II) (**).	7,38 (d)	1,87 (t)	2,27 à 3,10	7,32 (d)	1,72 (t)	2,09 à 2,98
	$J_{HP} = 9,8$	$J_{37} = 0,8$		$J_{HP} = 9,6$	$J_{37} = 0,8$	
		$J_{H_3P} = 0,8$			$J_{H_3P} = 0,8$	

(*) Il s'agit des solutions fraîchement préparées, car ces produits se décomposent dans le DMS-d_6.

(**) Le système des protons de l'homocycle H_4, H_5, H_6, H_7 n'a pas été analysé; nous donnons uniquement la région où ils apparaissent.

d : doublet; t : triplet; q : quartet; é : élargi; dmr : doublet mal résolu; mmr : multiplet mal résolu.

Les spectres R. M. N. sont réunis dans le tableau II. Pour résoudre les problèmes d'attribution, nous avons proposé plusieurs méthodes [(3), (7)]; pour le dérivé (I *b*), il est facile de différentier les deux méthyles, car seul celui en 5 est couplé avec le proton en 4 [(2), (7), (11)]; si l'on examine le mélange de (I *b*) et (I *c*), par exemple dans le C_6D_6, on observe deux pics C-méthyle à 7,67 et 7,81 τ (par intégration : 85 et 15 %) qui, par analogie avec (I *d*), sont attribués respectivement aux dérivés méthyl-3 (I *b*) et méthyl-5 (I *c*); les autres signaux du mélange sont identifiés grâce à la différence de proportion des deux isomères; en particulier dans le C_6D_6, le proton en 5 de (I *b*) (le plus intense) se trouve à 2,55 τ et celui en 3 de (I *c*) à 2,30 τ.

Ces dernières valeurs permettent de résoudre les attributions pour (I *a*) : dans le C_6D_6, le signal aux champs les plus forts (3,80 τ) correspond au proton en 4, le signal de multiplicité élevée à 2,58 τ au proton en 5 et le signal élargi à 2,29 τ au proton en 3.

Enfin dans la série de l'indazole, le signal du proton H_3 étant peu sensible aux variations de solvant (tableau II), on déduit qu'il s'agit du dérivé (II) (3).

Par comparaison avec les dérivés N-alcoylés correspondants [(2), (3)], on constate que l'ensemble des signaux des dérivés N-phosphorés sont déplacés vers les champs faibles, et que les effets de solvant sont plus faibles; dans l'hypothèse d'un complexe 1 : 1 (8), ceci traduit une modification de l'interaction solvant-soluté dans le sens d'un déplacement de la molécule de benzène vers la N-substitution.

Le groupement bis-diméthylaminophosphine se présente comme un doublet situé vers 7,40 τ (liquide pur) et dont la constante de couplage $^1H-C-N-^{31}P$ varie entre 9,5 et 10 Hz (12); ces valeurs se rapprochent de celles de l'oxyde de tris-diméthylaminophosphine [7,42 τ, 9,47 Hz (9), (10)], bien que la coordinance du phosphore soit différente.

Les constantes de couplage pyrazoliques sont normales (J_{34} = 1,8 à 2; J_{45} = 2,2 à 2,4; $J_{H(4)-CH_3(5)}$ = 0,9 Hz); le seul fait nouveau est l'apparition de couplages entre le phosphore et soit le proton en 5 (1,3 Hz), soit le méthyle en 5 (0,9 Hz) du pyrazole, et avec le proton en 3 de l'indazole (0,8 Hz).

(1) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.
(2) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.
(3) J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2075.
(4) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.
(5) J. Elguero et R. Jacquier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 606.
(6) J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3041.
(7) J. Elguero et R. Jacquier, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1242.
(8) J. Elguero, E. Gonzalez et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2998.
(9) G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2095.
(10) A. H. Cowley et R. P. Pinnell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4454.

([11]) Nous verrons plus tard qu'il est aussi couplé avec la même constante de couplage avec le phosphore et se présente donc comme un triplet.

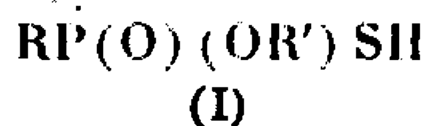
([12]) M. Riess de la Monsanto (Saint-Louis) a enregistré pour nous le spectre à 40 MHz (résonance du phosphore) du dérivé de l'indazole (II) : signal du ^{31}P à — 107.10^{-6} par rapport à l'acide phosphorique à 85 %, couplage $^{1}H—C—N—^{31}P$ = 9,7 Hz.

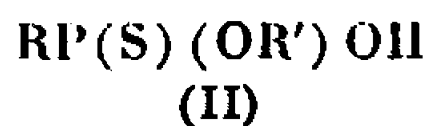
(*Service Chimie PC* 1, *Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.*, 8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault* et *Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences,* 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des méthylthiophosphonates acides d'alkyle.* Note de M. **Henri Christol**, Mlle **Michèle Lévy** et M. **Claude Marty**, transmise par M. Max Mousseron.

On décrit la synthèse de ces composés à partir des méthylchlorothiophosphonates. Leur structure thiono est démontrée à l'aide des données spectrales infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Les premiers auteurs ([1]) que se sont intéressés aux thiophosphonates acides ont proposé indifféremment comme structure la forme (I) ou la forme (II) :


$RP(O)(OR')SH$ (I)


$RP(S)(OR')OH$ (II)

Ensuite, on les a représentés seulement par l'une ou l'autre de ces formules, préférence étant ainsi donnée implicitement, soit à la forme thiolo (I) [([2]), ([3])] ou à la forme thiono (II) ([4]).

L'existence d'un équilibre tautomère entre les deux a été envisagée ([5]), mais cette étude concerne les solutions hydroalcooliques de ces composés. Elle a montré la prédominance de la forme thiono. Depuis lors, les auteurs qui traitent de ces esters acides en donnent la formule (II) [([6]), ([7]), ([8])]. Il faut cependant remarquer que l'étude de leur structure à l'état condensé n'a pas été effectuée. C'est l'objet de la présente Note.

Les méthylthiophosphonates acides d'alkyle que nous avons étudiés ont été préparés à partir des méthylchlorothiophosphonates $CH_3P(S)ORCl$, 1. Ces derniers ont eux-mêmes été obtenus par action sur le dichlorure de méthylthiophosphonyle en solution dans 10 volumes d'éther anhydre d'un mélange de triéthylaminc et d'alcool en quantités stœchiométriques ([9]) (*cf.* tableau I).


$$CH_3P(S)Cl_2 + N(C_2H_5)_3 + ROH \rightarrow \underset{1}{CH_3P(S)(OR)Cl} + HCl, N(C_2H_5)_3$$

La réaction n'est pas complète et le méthylchlorothiophosphonate brut doit être débarrassé du produit dichloré. La purification des composés 1 *c* et 1 *d* est réalisée par rectification.

Pour les composés 1 *a* et 1 *b*, on effectue une purification par voie chimique reposant sur la réactivité préférentielle du produit dichloré avec la diéthylamine. Les rendements signalés au tableau I sont les rendements après purification.

Les thiophosphonates acides 2 sont obtenus avec de bons rendements par hydrolyse des chlorothiophosphonates (0,02 mole) dans 30 ml de mélange eau-dioxanne 20/80. Le milieu est maintenu homogène durant le chauffage (2 h) à 50-60° par addition de dioxanne.

TABLEAU I.

Méthylchlorothiophosphonates d'alkyle : $CH_3PS(OR)Cl$.

Composé.	R.	Ê (mm).	Rdt %.	n_D (°C).
1 *a*..........	CH_3	59 (20)	58	1,5001 (19)
1 *b*..........	C_2H_5	65 (15)	38	1,4991 (20)
1 *c*..........	n-C_3H_7	86 (20)	50	1,4889 (22)
1 *d*..........	n-C_4H_9	98 (17)	55	1,4890 (20)

	Analyse.				Bandes infrarouges (cm⁻¹).	
	C %.		H %.			
Composé.	Tr.	Cal.	Tr.	Cal.	$\nu_{P(S)}$.	ν_{P-Cl}.
1 *a*.........	16,75	16,6	4,12	4,15	631	468
1 *b*.........	22,73	22,71	5,10	5,05	633	476
1 *c*.........	27,76	27,82	5,74	5,79	635	478
1 *d*.........	32,09	32,17	6,45	6,43	639	467

Le solvant est ensuite éliminé et le produit distillé sous azote (tableau II).

TABLEAU II.

Méthylthiophosphonates acides d'alkyle : $CH_3PS(OH)(OR)$.

					Analyse.			
					C %.		H %.	
Composé.	R.	Ê (mm).	Rdt %.	n_D^{20}.	Tr.	Cal.	Tr.	Cal.
2 *a*...	CH_3	68 (0,01)	70	1,5073	19,08	19,05	5,34	5,55
2 *b*...	C_2H_5	74 (0,01)	84	1,4940	25,81	25,72	6,53	6,42
2 *c*...	n-C_3H_7	87 (0,05)	82	1,4852	31,09	31,18	7,02	7,13
2 *d*...	n-C_4H_9	107 (0,05)	90	1,4866	35,75	35,72	7,77	7,73

Ces composés ont été identifiés et leur pureté vérifiée par spectroscopie infrarouge. Les spectres ont été réalisés sur les produits en film entre lames de KBr. On constate la disparition totale de la bande d'absorption due à la vibration d'allongement de la liaison P—Cl dans la région 465-480 cm^{-1} [10] présente dans les composés chlorés de départ (tableau I). On note l'absence de bande caractéristique du groupement P(O) dans la région 1200-1250 cm^{-1}, tandis qu'une bande d'absorption dans le domaine 590-605 cm^{-1} prouve l'existence du groupe P(S) dans la molécule. Des travaux antérieurs effectués au laboratoire [10] ont en effet montré que ce vibrateur donne lieu à une absorption de valence caractéristique. La fréquence de vibration P(S) observée dans ces composés est proche de celle rencontrée pour les diesters correspondants $CH_3PS(OR)_2$: 591-610 cm^{-1}. On note que le passage du chlorothiophosphonate à l'ester acide 2 correspondant provoque une dimi-

nution de la fréquence P(S) de 30-34 cm^{-1} et également un affaiblissement de l'intensité de la bande. Les spectres des esters acides ne présentent pas de bande à 2 400-2 500 cm^{-1} caractéristique d'un groupe SH ; par contre, on relève une forte absorption dans la région 2 900-3 000 cm^{-1} tout à fait en accord avec la présence d'un groupement OH.

On peut donc conclure que les méthylthiophosphonates acides d'alkyle étudiés (2 *a-d*) existent à l'état condensé sous la forme thiono (II).

Les spectres de R. M. N. protonique de ces composés ont été effectués. Ils ont été obtenus avec un appareil « Varian A-60 ». Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les données se rapportant à la région du spectre étudiée sont groupées au tableau III.

Le déplacement chimique des protons méthyliques est de l'ordre de $1{,}84.10^{-6}$. Il est supérieur à celui rencontré pour les esters acides du type $CH_3P(O)(OH)OR$ [11]. La constante de couplage J_{P-CH_3} est de l'ordre de 16 Hz donc plus faible que celle des esters acides oxygénés (18 Hz) [10].

TABLEAU III.

R. M. N. protonique de CH_3—P (S) (OH).O—CH_2—R'.

Composé.	R'.	CH_3 (10^{-6}).	J_{P-CH_3} (Hz).	O—CH_2— (10^{-6}).	J_{P-CH_2} (Hz).
2 *a*...	H	1,86	15,9	3,73	13,8
2 *b*...	CH_3	1,83	15,8	4,14 (2 quadruplets)	10
2 *c*...	CH_2CH_3	1,84	15,9	4,04 (2 triplets)	10
2 *d*...	$(CH_2)_2CH_3$	1,83	16	4,05 (2 triplets)	10

Le déplacement chimique des protons du groupe ester portés par le carbone en α de l'oxygène varie de 3,73 à $4{,}14.10^{-6}$ selon les composés. La constante de couplage de ces protons avec le phosphore est de 13,8 Hz pour l'ester méthylique et de 10 Hz pour les esters éthylique, propylique et butylique.

Elle est plus grande que pour les homologues oxygénés (7,5 à 9 Hz) [11].

A titre comparatif le méthylchlorothiophosphonate d'éthyle 1 *b* donne en R. M. N. pour les protons du méthyle lié au phosphore un doublet à $2{,}28.10^{-6}$ ($J_{P-CH_3} = 15{,}7$ Hz). Pour l'homologue phosphorylé $CH_3PO(Cl)OCH_2CH_3$ on trouve $\delta = 1{,}94.10^{-6}$ ($J_{P-CH_3} = 17{,}6$ Hz). Les protons méthyléniques du groupe éthyle donnent un multiplet complexe centré à $4{,}27.10^{-6}$; alors que dans l'homologue oxygéné ce multiplet se situe à $4{,}22.10^{-6}$.

(1) F. W. HOFFMAN, D. H. WADSWORTH et H. D. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3945.

(2) F. W. HOFFMAN, B. KAGAN et J. H. CANFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 148.

(3) Z. PELCHOWICZ, H. LEADER, S. COHEN et D. BALDERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3824.

([4]) H. S. Aaron, H. O. Michel, B. Witten et J. I. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 456.
([5]) M. I. Kabachnik, T. A. Mastrukova, A. E. Shipov et T. A. Melentyeva, *Tetrahedron*, 9, 1960, p. 10.
([6]) J. Michalski et M. Mikolajczyk, *Chem. Ind.*, 1964, p. 661.
([7]) J. Michalski, M. Mikolajczyk et J. Omelanczuk, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1779.
([8]) Z. Pelchowicz et H. Leader, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3320.
([9]) J. Chalom, *Thèse*, Montpellier, 1963.
([10]) C. Laffite, *Thèse*, Montpellier, 1965.
([11]) H. Christol, M. Lévy et C. Marty, *J. Org. Met.* (à paraître).

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE CINQUIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 265.

JUILLET-DÉCEMBRE 1967.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

CHIMIE.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie biologique.

II. — AUTEURS.

C

D

E

F

Y

178212-69 — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.